КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальностям «Физика металлов» и «Металловедение, оборудование и технология термической обработки металлов»



УДК 548. 73. 187. (075.8)

Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев

Рецензенты: кафедра материаловедения электронной техники МИЭТа и проф. А. А. Бабад-Захряпин

УДК 584. 73. 187 (075. 8)

Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. М.: Металлургия, 1982, 632 с.

Приведены необходимые для применения дифракционных методов сведения по кристаллографии. Рассмотрены теоретические основы и практическое использование дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов для изучения структуры кристаллов и металлических материалов. Изложены принципы и применение просвечивающей, дифракционной и растровой электронной микроскопии. Описаны методы локального элементного анализа, основанные на различных видах взаимодействия быстрых электронов с веществом.

Учебник предназначен для студентов металлургических и политехнических вузов, специализирующихся в области металлофизики, металловедения и физико-химических исследований материалов. Может быть полезен инженерам-исследователям, работающим в области физического металловедения и физико-химических исследований, технологии производства и обработки металлических материалов. Ил. 371. Табл. 44. Библиогр. список: 101 назв.

K $\frac{2605000000-198}{040(01)-82}$ 93-82

(С) Издательство «Металлургия», 1982

оглавление

	Стр
Предисловие	7
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	10
элементы кристаллографии и основы лифрак-	
ционных методов исследования	10
РАЗДЕЛ І. КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Глава 1. Основные закономерности строения кристаллов .	14
1.1. Пространственная решетка	14
1.2. Системы трансляции	20 32
	30
	00
2.1. Симметрия континуума. Гочечные группы симметрии . 2.2. Симметрия дисконтинуума. Пространственные группы сим-	39
метрии	54
2.3. Групповые представления кристаллографии и правильные	65
	70
тлава 5. эравнения структурной кристаллографии	79
3.1. Обратное пространство и обратная решетка	79 87
Глава 4. Элементы кристаллография	90
	90
4.2. Описание и анализ структурных типов	109
4.3. Основные структурные типы соединений с ионной связью	119
4.4. Основные структурные типы соединений с металлической	197
РАЗДЕЛ ІІ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВЕЩЕСТВОМ И ТЕОРИЯ	121
РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛАМИ РЕНТГЕНОВСКИХ	
Глава 5. Рентгеновские спектры	140
5.1. Природа рентгеновских лучей. Их спектры	140
5.2. Поглощение рентгеновских лучей	147
5.3. Основы рентгеновской и у-дефектоскопии	150
регистрации рентгеновских лучей. Детекторы рентгеновско-	
го излучения	153
Глава 6. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами. Основ-	
ные уравнения дифракции	160
6.1. Рассеяние свободным электроном	163
6.2. Когерентное рассеяние атомом (атомная функция рассеяния)	169
6.3. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами малого раз-	100
	173
о.4. Связь размера и формы узла обратной решетки с разме- ром и формой кристалла	170
6.5. Рассеяние непримитивной элементарной ячейкой (струк-	115
турная амплитуда)	180

1*

I

	Orp.
Глава 7. Интенсивность интерференционных максимумов	186
	186
7.1. Интегральная интенсивность	190
7.2. Интегральная интенсивность отражения от поликристалии	191
7.3. Влияние поглощения на интенсивность максимумов	101
7.4. Влияние тепловых колебаний атомов на интенсивность	102
рассеяния кристаллами	192
7.5. Принципы динамической теории рассеяния (оптическая	105
теория)	195
7.6 Первичная и вторичная экстинкция	200
Глава 8. Лиффузное рассеяние рентгеновских лучей .	204
	204
8.1. Тепловое диффузное рассеяние	201
8.2. Диффузное рассеяние твердым раствором	200
8.3. Рассеяние аморфными веществами и жидкостями	210
8.4. Рассеяние под малыми углами	213
РАЗДЕЛ III. ОСНОВЫ РЕНИТЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	218
Глава 9. Основные методы рентеноструктурного аналия	
	918
9.1. Принципы методов рентгеноструктурного анализа	002
9.2. Метод Лауэ	220
9.3. Метод вращения	230
94 Метол широко расхоляшегося пучка (метод Косселя) .	235
95 Метод поликристалла (порошка)	239
0.6 Dournou opoug such partomet DMg	247
9.0. Pehilehobekan dhupakiomerphin	061
0.7 II	201
9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка	201
9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по мегоду порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической ре-	269
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки 	269
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки 	269 269
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической 	269 269 275
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 	261 269 275
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Канественный фазовый анализ 	269 275 276
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизнонное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 	269 275 276 281
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Качественный фазовый анализ 	269 275 276 281 286
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Качественный цетератони кристализе 	269 275 276 281 286 289
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов 	269 275 276 281 286 289
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов 	269 275 276 281 286 289
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в 	269 275 276 281 286 289 293
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 	269 275 276 281 286 289 293
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизнонное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов ве- 	269 275 276 281 286 289 293
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов веструктурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов ве- 	269 275 276 281 286 289 293 293
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 	269 275 276 281 286 289 293 293
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 	269 275 276 281 286 289 293 293 294 297
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 11.3. Получение нейтронограмм и основные применения нейтронограмм и основные применения нейтронограмм 	269 275 276 281 286 289 293 293 294 297 302
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 11.3. Получение нейтронограмм и основные применения нейтронографии 	269 275 276 281 286 289 293 293 294 297 302
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизнонное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 11.3. Получение нейтронографии 	269 275 276 281 286 289 293 293 294 297 302
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 11.3. Получение нейтронографии Глава 12. Анализ структуры аморфных веществ и металли- 	269 275 276 281 286 289 293 293 294 297 302 314
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 11.3. Получение нейтронографии Глава 12. Анализ структуры аморфных веществ и металлических расплавов 	269 275 276 281 286 289 293 293 294 297 302 314
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 11.3. Получение нейтронографии Глава 12. Анализ структуры аморфных веществ и металлических расплавов 12.1. Описание атомной структуры простых (одноатомных) 	269 275 276 281 286 289 293 293 294 297 302 314
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 11.3. Получение нейтронографии Глава 12. Анализ структуры аморфных веществ и металлических расплавов 12.1. Описание атомной структуры простых (одноатомных) учикостей и методы их анализа 	269 275 276 281 286 289 293 293 294 297 302 314 314
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 11.3. Получение нейтронографии Глава 12. Анализ структуры аморфных веществ и металлических расплавов 12.1. Описание атомной структуры простых (одноатомных) жидкостей и методы их анализа 	269 275 276 281 286 289 293 294 297 302 314 314 316
 9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка 9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки Глава 10. Фазовый анализ. Определение кристаллической структуры вещества 10.1. Качественный фазовый анализ 10.2. Количественный фазовый анализ 10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе 10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов Глава 11. Применение дифракции электронов и нейтронов в структурном анализе 11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом 11.2. Применение электронографии 11.3. Получение нейтронографии Глава 12. Анализ структуры аморфных веществ и металлических расплавов 12.1. Описание атомной структуры простых (одноатомных) жидкостей и методы их анализа 12.2. Структура аморфных металлов и сплавов 	269 275 276 281 286 289 293 294 297 302 314 314 314

'**~**n

4

	Стр.
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	318
РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕС-	
КИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ	318
РАЗДЕЛ І. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИТЫХ, ДЕ- ФОРМИРОВАННЫХ И ОТОЖЖЕННЫХ МАТЕРИА- ЛОВ	
Глава 13. Рентгенографический анализ преимущественных	
ориентировок (текстур)	31.8
13.1. Классификация текстур и их представление с помощью	210
13.2. Рентгеноанализ аксиальных текстур	321
13.3. Построение полюсных фигур с помощью текстурдифрак-	
тометра и их анализ	324
13.5. Описание текстуры с помощью функции распределения	029
ориентировок (ФРО)	333
13.6. Определение текстуры крупнокристаллических материа-	226
	000
Глава 14. Анализ структурных изменений в металлах при деформации и последующем отжиге	338
14.1. Рентгеноанализ остаточных напряжений (макронапря-	
жений)	339
14.2. Классификация кристаллических дефектов по эффектам,	347
14.3. Анализ лефектов по уширению линий	351
14.4. Методы выделения физического уширения	358
14.5. Методы разделения вклада дисперсности и микродефор-	261
Мации в физическое уширение	001
греве деформированных материалов	365
Глава 15. Рентгеновская дифракционная микроскопия (РДМ)	373
15.1. Изучение субструктуры кристаллов методами РДМ .	374
15.2. Наблюдение индивидуальных дефектов в почти совер-	270
шенных кристаллах	0/9
РАЗДЕЛ 11. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ	
Глава 16. Анализ твердых растворов	381
16.1. Изучение изменений межатомных расстояний	382
16.2. Определение типа твердого раствора	385
10.3. Изучение упорядочения твердых растворов	007
Глава 17. Построение диаграмм фазового равновесия .	395
17.1. Изучение равновесий в двухкомпонентных сплавах .	395
11.2. Изучение трехкомпонентных сплавов	401
Глава 18. Рентгеновский анализ структурных изменений при термической обработке стали и других сплавов	406
18.1. Анализ процессов выделения при распаде пересыщенных	106
пердых растворов	100

5

	Стр.
18.2. Анализ фазового состава стали после термической обра- ботки	418
РАЗДЕЛ III. ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕСОВЕРШЕНСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕ- НИЯ, ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВОВ СПЛАВОВ	·
Глава 19. Взаимодействие электронов с веществом	424
19.1. Процессы взаимодействия и методы анализа 19.2. Рассеяние электронов	424 431
Глава 20. Просвечивающая электронная микроскопия .	435
20.1. Оптическая схема и принцип действия	436
ность и глубина фокуса просвечивающего электронного микроскопа 20.3. Объекты исследования. Изображения кристаллов 20.4. Особенности дифракционных картин, получаемых в про-	448 458
свечивающем электронном микроскопе, и определение дифракционных условий изображения кристаллов	465
Глава 21. Применение просвечивающей (дифракционной) электронной микроскопии	480
 21.1. Теория дифракционного контраста 21.2. Анализ дефектов упаковки, дислокаций и границ зерен 21.3. Контраст в изображении включений 21.4. Некоторые новые применения просвечивающей электронной микроскопии 	481 504 522 540
Глава 22. Растровая электронная микроскопия	549
22.1. Классификация способов микроскопии и принцип растровой микроскопии	549 553 565
Глава 23. Электронно-оптические исследования элементного	
верхностных слоев	566
23.1. Микрорентгеноспектральный анализ 23.2. Спектроскопия Оже-электронов 23.3. Рентгеноэлектронная спектроскопия 23.4. Масс-спектроскопия вторичных ионов Приложения Рекомендательный библиографический список	567 572 578 580 583 628

`~

Развитие металлургии в настоящее время в соответствии с решениями XXVI съезда КПСС направлено прежде всего на повышение качества металлических материалов и эффективности их использования.

прежде всего на повышение качества металлических материалов и эффективности их использования. Исследования структуры металлов и сплавов с помощью современных дифракционных методов позволяют выявить ресурсы улучшения механических и других эксплуатационных характеристик материала. Требования практики, с одной стороны, и развитие рентгеновских и электроннооптических методов, с другой, приводят к тому, что методы анализа структуры оказываются не только методами исследования, но и методами контроля качества металлических материалов, а также технологических процессов их получения и обработки. Курс «Кристаллография, рентгенография и электрон-

Курс «Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия» для подготовки инженеров-металлургов по специальностям «Физика металлов», «Физико-химические исследования металлургических процессов» и «Металловедение, оборудование и технология термической обработки металлов» включает дисциплину фундаментального характера — кристаллографию, теорию и практику методов анализа атомно-кристаллической структуры вещества — рентгенографический, электронографический анализы, электронную микроскопию и примыкающие к ним методы анализа элементного (химического) состава вещества, т. е. рентгеноспектральный анализ, электронную и ионную спектроскопию. Кристаллография изучается прежде всего как первый и основополагающий раздел физики твердого тела, знание которого является обязательным для изучения всех других курсов металлофизического цикла, начиная

Кристаллография изучается прежде всего как первый и основополагающий раздел физики твердого тела, знание которого является обязательным для изучения всех других курсов металлофизического цикла, начиная с курса металлографии и кончая дисциплинами специализации. Главное внимание концентрируется на вопросах структурной кристаллографии, поскольку курс в целом направлен на овладение дифракционными методами анализа для изучения структуры металлов и сплавов. В кристаллохимии рассматриваются только самые общие закономерности, достаточные для анализа типичных структур металлов, твердых растворов на их основе и некоторых химических соединений (или промежуточных фаз сплавов) либо интересных в методическом отношении (для демонстрации кристаллографических закономерностей), либо важных с точки зрения металлургического производства.

Центральной частью курса является изучение основ общей теории дифракции на трехмерной кристаллической решетке. Все изложение ведется с помощью понятий обратной решетки, которая вводится как физическая реальность — проявление определенной группы свойств кристаллов — наряду с ранее рассмотренным понятием кристаллической решетки. Обсуждение особенностей дифракции разного вида излучений — рентгеновских лучей, нейтронов и электронов — дается как на основе феноменологического описания соответствующих физических явлений, так и на основе квантово-механической теории.

Последние главы этой части курса, посвященные конкретным методам анализа материалов (например, прикладной рентгеноструктурный анализ), содержат не только сам метод, но и рассматривают некоторые результаты, которые можно получить с его помощью и интерпретировать на основе теории метода. Это — анализ тонкой кристаллической структуры и ее изменений в процессе технологических воздействий, изучение кристаллической текстуры, а также исследование твердых растворов.

Таким образом, эта часть курса существенно дополняет специальные металлофизические и технологические дисциплины, связанные с изучением структуры на разных уровнях — от атомного до микроскопического.

В последнем разделе курса — электронно-оптических методах анализа структуры и состава вещества - самое большое внимание уделено методу просвечивающей (дифракционной) микроскопии. В связи с широким применением электронной микродифракции в электронномикроскопических изображениях кристаллов данный раздел органически связан со всем предыдущим содержанием курса. Это касается не только общих принципов дифракции, но и конкретных задач, решаемых в рентгеноструктурном анализе и в методе дифракционной электронной микроскопии. Наиболее целесообразная комбинация этих методов в практике исследовательской рабоучитывать статистический характер должна ты информации, который присущ методам рентгеноструктурного анализа, и очень высокую степень локальности информации электронной микродифракции и особенно

8

дифракционной электронной микроскопии высокого разрешения.

Растровая электронная микроскопия значительно уступает просвечивающей в получении кристаллографических характеристик, но имеет целый ряд преимуществ перед всеми другими способами микроскопического анализа. Среди них — возможность получения информации об элементном (химическом) составе вещества в точке и тонком поверхностном слое и о некоторых специфических свойствах поверхности.

Современные электронно-оптические приборы могут включать различные комбинации методов микроскопического и элементного анализа.

Подробно эти методы изучаются в курсах для инженеров-исследователей (специальности 0406 и 0405).

Для проверки усвоения теоретического материала к каждой главе учебника, начиная с пятой, даны задачи и вопросы. Задачи, отмеченные «звездочкой», заимствованы из «Сборника задач по рентгеноструктурному анализу» М. М. Уманского, З. К. Золиной (изд-во МГУ, 1975). Справочные таблицы, необходимые для выполнения заданий учебника, а также решения ряда практических металловедческих задач приведены в приложении.

Основной при проведении лабораторного практикума по курсу является книга С. С. Горелика, Л. Н. Расторгуева, Ю. А. Скакова «Рентгенографический и электроннооптический анализ» (М.: Металлургия, 1970).

Дополнительная литература дана к каждому разделу.

Гл. 1—4 написаны Л. Н. Расторгуевым, гл. 5—11 и 13—17 — Я. С. Уманским и А. Н. Ивановым, гл. 12 — Ю. А. Скаковым и Л. Н. Расторгуевым, гл. 18 — Я. С. Уманским и Ю. А. Скаковым, гл. 19—23 — Ю. А. Скаковым. В составлении гл. 23 принимала участие Н. П. Дьяконова.

Часть 1

ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ И ОСНОВЫ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Раздел I КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Структурная кристаллография исследует закономерно-сти внутреннего строения кристаллов. Рентгенография исследует структуру кристаллов, анализируя дифрак-цию рентгеновских лучей от кристалла. Кристаллическим называют вещество, чьи частицы закономерно периодически повторяются в пространстве. Согласно одному из распространенных определений, кристаллом называется однородное анизотропное тело, способное самоограняться. Однородность кристалла проявляется в постоянстве химического и фазового состава его, в неизменности его скалярных свойств. Анизотропия кристалла состоит в том, что векторные свойства его могут оказаться разными, будучи измеренными в различных направлениях. Наконец, способность самоограняться есть правильного внутреннего строения следствие также кристаллического тела, благодаря которому атомы кристалла располагаются на определенных прямых (потенциальных ребрах кристалла) и плоскостях (потенциальных гранях кристалла). Малые скорости зарождения и роста приводят к возникновению крупных одиночных правильно ограненных кристаллов. Высокие скорозарождения и роста приводят к конкурирующему сти росту множества зародившихся в расплаве или растворе микроскопически мелких кристаллов до их случайностолкновения друг с другом с образованием полиго кристаллического конгломерата. Минералы принадлежат к веществам, способным образовывать крупные монокристаллы, металлам же и сплавам свойственны высокие скорости зарождения и роста, поэтому они чаще дают поликристаллические массы, не имеющие огранки. Плоские грани и прямые ребра можно, однако, увидеть и у металлических кристаллов со свободной поверхностью кристаллизации, например при гальваническом осаждении после увеличения в электронном микроскопе ($M \times 10\ 000 \div 15\ 000$) (рис. 1 а и б).

Уже наблюдения над монокристаллами распространенных в природе минералов позволили Н. Стенону (1638—1686 гг.) сформулировать первый эмпирический закон кристаллографии о том, что форма и облик крис-



Рис. 1. Вид кристаллов под микроскопом: *а* — плоские грани; *б* — прямые ребра

талла определенного вещества, числа его граней, ребер и вершин могут изменяться и изменяются, но двугранные углы между соответственными гранями кристалла остаются постоянными. Рене Жюст Гаюи (1748— 1822 гг.) математически описал формы кристаллов, показав, что отношения отрезков, отсекаемых двумя гранями кристалла на трех пересекающихся его ребрах, относятся друг к другу как целые, взаимно простые и малые числа. Вместе с появлением этих законов возникла геометрическая кристаллография и кристаллогониометрический анализ, определяющий кристалл по ряду ему присущих двугранных углов, анализ, полноправно вошедший в ХХ в.

Наблюдения за спайностью кристаллов привели к представлению, что они сложены из мельчайших параллепипедальных или более сложных полиэдрических частиц, интегрирующих молекул. От этих представлений прямая дорога как к представлениям о пространственной решетке (системе центров тяжести таких полиэдрических частиц), так и к представлению о том, что расстояния между частицами в направлении ребер кристалла есть естественная целочисленная мера координатных отрезков граней. Эти идеи привели описательную кристаллографию к чистой математике, заменив «интегрирующие молекулы» их центрами тяжести --- математическими точками. Для таких Огюст Браве систем точек (1811-1863 гг.) нашел четырнадцать способов повторения их в пространстве. Для создания современной кристаллографии оставалось сообщить точкам математическонкретные облики — собственную пространства кого симметрию — и проанализировать число возможных вариантов этой симметрии совместимых с пространственной решеткой. К 1862 г. русский артиллерийский инженер Аксель Гадолин (1828—1892 гг.) доказал, что в пространстве кристалла возможны тридцать два варианта собственной симметрии (тридцать два класса симметрии). Через двадцать лет русский кристаллограф Евграф Степанович Федоров (1853—1919 гг.) и немецкий математик Артур Шенфлис (1853-1928 гг.) нашли двести тридцать вариантов симметрии пространства кристалла, каждая из точек которого обладает одним из совместимых с решеткой тридцати двух пучков элементов симметрии. Таким образом были найдены единственно возможные способы размещения частиц в кристал-



Рис. 2. Связь кристаллографии с естественными науками: *а* — современная;



 δ — в середине XIX в; s — в конце XVI в.

ле, но инструмент для прямого установления этих кооротсутствовал. Через четыре 1895 r., года, в линат Рентгеном (1845—1923 гг.) были открыты лучи, которые, как показал еще через семь лет Макс фон Лауэ, способны к дифракции на кристалле. По картине такой дифчастиц (точек вычислить координаты ракции можно пространства кристалла). В тридцатые годы было положено начало электронной микроскопии, электронограсовершенных фии и нейтронографии. Средствами этих методик оказалось возможным показать, что не только металлы, но и многие другие вещества, не способные к правильной огранке, в том числе многие вещества органического происхождения и биологические объекты, принадлежат к истинно твердым кристаллическим веществам и имеют трехмерное периодически правильное строение. Определение структуры кристаллов составило с 1913 г. (года опубликования закона Вульфа—Брэгга основного закона дифракции рентгеновских лучей), т. е. содержание рентгеноструктурного анализа. Структурная кристаллография Е. С. Федорова явилась для этого раздела физики металлов главной руководящей идеей, а сама кристаллография оказалась в числе наук, допускающих непосредственные экспериментальные доказательства.

Таким образом, методики кристаллографии четко делятся на две группы: до 1912 г. (года открытия дифракции рентгеновых лучей) и после 1912 г. До этого кристаллы исследовали и распознавали либо гониометрическими, либо оптическими приемами, причем именно гониометрия и кристаллооптика поставляли материал для обобщения в законы.

Исследование же атомной структуры металла, причем на основании прямых экспериментальных данных, стало возможным лишь после установления способности рентгеновских лучей дифрагировать на кристалле. Кристаллографы, ранее пользовавшиеся физическими свойствами для оценки симметрии и атомного строения кристалла, впервые оказались в состоянии предвидеть свойства материала по его симметрии и структуре, что вывело кристаллографию на передний край наук о твердом теле. Взаимосвязь современной кристаллографии с науками о твердом теле может быть примерно представлена нижеследующей схемой (рис. 2, a), которую полезно сравнить со схемой связей кристаллографии с естественными науками в конце XVI в и в середине XIX вв. (рис. 2, δ и s).

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

1.1. Пространственная решетка

Из всех известных агрегатных состояний вещества твердое состояние характеризуется минимальной свободной энергией и поэтому является равновесным при умеренных и низких температурах. Уравнение энергии связи в твердом теле, какой бы природой он не обладал, может всегда быть записано в виде двухчленного выражения, в котором частные энергии соответствуют притяжению и отталкиванию частиц. Обе энергии взаимодействия определяются как гиперболы в осях-асимптотах (энергия (E) — радиус взаимодействия, т. е. расстояние между центрами частиц (r); различными оказыва-



Рис. 1.1. Зависимость энергии решетки от расстояния между частицами, находящимися в ее узлах



Рис. 1.2. Пространственная решетка и трансляционная ячейка

ются лишь порядки гипербол. Суммарная энергия связи поэтому описывается для твердого тела не гиперболой, а кривой, имеющей (рис. 1.1) единственный минимум. Поэтому в каждом заданном направлении частицы твердого тела располагаются в единственно возможных положениях на единственно равновесных расстояниях друг от друга, называемых радиусами взаимодействия частиц.

возникает, таким образом, строгая В твердом теле трехмерная периодичность положения образующих это тело частиц. Истинно твердое тело представляет собою кристалл — дискретную трехмерную периодическую пространственную систему частиц. Макроскопически эта трехмерная периодичность построения пространства кристалла проявляется в его однородности, и в его способности к самоогранке плоскими гранями со строго постоянными двугранными углами. Микроскопически эта же трехмерная правильная периодичность заполнения пространства в кристалле может с успехом быть описана как кристаллическая решетка, т. е. правильно периодически повторяющаяся система точек (центров тяжести частиц, слагающих кристалл), описываемая в определенной системе координат шестью величинами: тремя некомпланарными осевыми трансляциями (переносами) *a*, *b*, *c* и тремя осевыми углами α , β , γ (рис. 1.2). В векторном изображении она представлена тремя осевыми векторами *a*, *b* и *c*. Различая равные и не равные по абсолютной величине трансляции, равные, неравные, прямые и непрямые осевые углы, можно распределить все кристаллические решетки по семи кристаллическим системам или сингониям следующим образом:

					Соотношени	ія между
				0	севыми трансляциями	осевыми углами
Триклинная .	•	•	•	•	$\bar{a} \neq \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$
Моноклинная .		•	•		$\bar{a} \neq \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ромбическая .	•	•	•		ā≠ b ≠ c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Тригональная.			•	•	$\bar{a} = \bar{b} = \bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$
Тетрагональная	•			•	$\bar{a}=\bar{b}\neq\bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Гексагональная		•	•	•	$\bar{a} = \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Кубическая		•		•	$\bar{a}=\bar{b}=\bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

Система координат в кристаллографии — правая с вертикальной осью с. Трансляция переносит кажлую точку определенного качества в новое, повторяющееся положение с тем же качеством вдоль направления трансляции; две неколинеарные трансляции переносят весь узор плоскости, ими вырезанный, в новое, уже трансляционно равное положение. Три некомпланарные трансляции определяют параллельный им перенос вырезаемого ими объема в новое, трансляционно равное положение (рис. 1.3). Поэтому с точки зрения трансляционной повторяемости пространства достаточно рассматривать не системы точек в пространстве, а систему узлов, формирующих пространственную решетку, понимая под узлом конец соответствующего трансляционного вектора. Транслируемый тремя некомпланарными трансляциями объем имеет форму параллелепипеда и называется трансляционной ячейкой. Объем, транслирукратчайшими некомпланарными трансляциями, емый не содержит узлов внутри ячейки (разложение трансляции до этого узла по осям образовало бы осевые трансляции, меньшие принятых за кратчайшие). В таком случае, если единицей линейного измерения вдоль трансляции считать длину соответствующей трансляции, то каждый узел пространственной решетки приобретает целочисленную тройку координат *m*, *p*, *q* и любой вектор решетки, т. е. вектор, начало и конец которого представ-



Рис. 1.3. Трансляционная ячейка и пучок трансляций

ляют собой узел, может быть записан как $\overline{T} = m\overline{a} + p\overline{b} + q\overline{c}$ (рис. 1.4). Координаты узла или его базис принято заключать в двойные квадратные скобки и разделять запятыми [[m, p, q]]. Для описания положения узлового ряда в решетке может служить базис узла, лежащего в этом ряду, если вектор $\overline{T}_{m,p,q}$ проведен через начало координат; если же направление задано двумя узлами и через начало координат не проходит, то его индексы (математические символы) можно получить из разности соответствующих базисов. Ввиду того, что каждый из базисов целочисленен, индексы направления будут тремя целыми числами, прямо пропорциональными разности базисов:

$$u = t (m_2 - m_1); \quad v = t (p_2 - p_1); \quad w = t (q_2 - q_1),$$

где t — множитель, приводящий в случае необходимости u, v, w к взаимно простому виду. Если же [[m, p, q]] описан в такой системе координат, которая использует не кратчайшие, а более протяженные трансляции, или же

2-119

базис относится не к узлу, а к межузлию, то базис может представлять величины дробные и меньшие единицы, будучи отнесен к первой положительной от начала координат ячейке. Целочисленности индексов направления это обстоятельство не препятствует, поскольку параллельное перемещение системы координатных осей в новую начальную точку индексов направления не изменяет. Индексы узлового ряда однозначно определяют по-



Рис. 1.4. Узловая прямая в пространственной решетке



Рис. 1.5. Направление [121]

ложение его в пространстве; их заключают в квадратные скобки без разделительных знаков и читают раздельно. Знак минус проставляют над соответствующим индексом, если соответствующий знак базиса отрицателен. Индекс [231] читают так: направление два, три с минусом, один; он означает прямую, соединяющую начало координат с точкой A [[2, 3, 1]] (рис. 1.5). Все параллельные прямые имеют равные индексы. Перемена всех знаков в индексе прямой [231] на обратные [231] не меняет положения прямой в пространстве, но меняет направление движения по ней на обратное.

Для однозначного описания плоской узловой сетки могут служить любые три узла, расположенные в ней. Выбрав один из них за начальную точку, можно провести через нее и каждый из других узлов две узловые прямые $[u_1v_1w_1]$ и $[u_2v_2w_2]$. Поскольку две прямые и лежащая в них плоскость принадлежат к одному и тому же определителю, то по известным правилам коэффициенты в уравнении этой плоскости, т. е. индексы (кристаллографические символы) плоской узловой сетки, можно получить следующим образом:

 $h = t (v_1 w_2 - v_2 w_1);$ $k = t (w_1 u_2 - w_2 u_1);$ $l = t (u_1 v_2 - u_2 v_1),$

где t — множитель, приводящий h, k и l к взаимно простому виду.

Полученные индексы в силу целочисленности [uvw] будут целыми, а в силу принадлежности к уравнению плоскости обратно пропорциональными соответствую-щим координатным отрезкам. Индексы плоской узловой сетки заключают в круглые скобки, записывают без разделительных знаков и читают раздельно. Параллельность плоскости какой-либо координатной оси приводит к равенству нулю соответствующего индекса. Перемена всех знаков индексов на обратные сохраняет плоскость в положении, параллельном исходному, но переносит ее по другую сторону от начала координат. Естественно, что параллельные плоские узловые сетки имеют равные индексы. Система параллельных плоских узловых сеток пространственной решетки носит название семейства плоскостей. Плоскости, принадлежащие семейству, равноотстоят друг от друга. Кратчайшее расстояние между двумя ближайшими параллельными плоскими узловыми сетками носит название межплоскостного расстояния d. Оно определяется однозначно индексами плоскости и осевыми трансляциями. Так, если плоскость записать через ее радиус-вектор, то для любых кристаллографических осей hx+ky+lz=1, если имеется ввиду первая от начала координат плоскость семейства (hkl). По определению индексы обратны соответствующим координатным отрезкам, что в кристаллографической записи даст для координатных отрезков выражения X = = 1/h; Y = 1/k; Z = 1/l (при описании в трансляциях) или X=a/h; Y=b/k; Z=c/l (при описании в общей для всех трех трансляций линейной мере). Отсюда можно видеть, что семейство плоскостей (hkl) делит координатные оси на части, кратные одноименным индексам плоскости. Если система координат ортогональна, т. е. решетка принадлежит по крайней мере к ромбической сингонии, то направляющие косинусы нормали к первой от начала координат плоскости (*hkl*) составят $\cos \alpha_x = d_{(hkl)}/a/h$;

2*

 $\cos \alpha_y = d_{(hkl)}/b/k$; $\cos \alpha_z = d_{(hkl)}/c/l$ (рис. 1.6). Пользуясь теоремой косинусов $\cos^2 \alpha_x' + \cos^2 \alpha_y + \cos^2 \alpha_z = 1$, можно получить уравнение $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$. Если две из трех осевых трансляций равны (тетрагональная сингония), то $1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$; при равенстве всех трех единичных трансляций (кубическая система) $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$.





Рис. 1.6. Плоская узловая сетка (hkl) и ее межплоскостное расстояние

Рис. 1.7. Плоская узловая сетка (hkl) и ее элементарная петля

Межплоскостное расстояние — одна из основных характеристик решетки. Оно определяет облик свободно растущего кристалла, его дифракционную картину и ряд его физических свойств. Так, если оценивать ретикулярную плотность L_(hkl) заполнения плоской узловой сетки узлами через площадь элементарной петли той же сетки S_(hkl), то, очевидно, L_(hkl)=1/S_(hkl) (ретикулярной плотностью заполнения $L_{(hkl)}$ принято называть число узлов такой узловой сетки (hkl) на единицу ее площади). Для построенного на кратчайших трансляциях, лежащих в плоскости (hkl) и третьей, кратчайшей, связывающей две ближайшие плоскости (hkl), параллелепипеда объем его V составит $V = d_{(hkl)}S_{(hkl)}$ (рис. 1.7);отсюда $L_{(hkl)} = (1/V) d_{(hkl)}$. Поскольку все объемы трансляционных параллелепипедов, построенных на любых петлях $S_{(hkl)}$, равны между собой, если соответствующие трансляции в плоскости (hkl) и вне ее минимальны, то мерой ретикулярной плотности заполнения и связанной с нею межплоскостное расстояние скорости роста является $L_{(hkl)} = \text{const} d_{(hkl)}$.

Плоские узловые сетки (hkl), имеющие одинаковые межплоскостные расстояния $d_{(hkl)}$, но разное расположе-

ние в пространстве решетки, принадлежат к одной совокупности и формируют в пространстве кристалл определенной простой формы, т. е. такой, которая образована одинаковыми по форме гранями (рис. 1.8). К одной совокупности могут принадлежать от одной (триклинная система) до 48 плоскостей (кубическая система) в зависимости от вида индексов и кристаллической сис-





Рис. 1.8. Совокупность плоских узловых сеток {hkl}

Рис. 1.9. Пучок узловых прямых <uvw>

темы. Число плоскостей в совокупности носит название кратности (граней простой формы) или фактора повторяемости (плоскостей в совокупности). Индексы совокупности заключают в фигурные скобки {hkl} и читают раздельно.

Узловые прямые, имеющие одинаковые трансляции вдоль них и одинаковое заполнение узлами, но расположенные в пространстве кристалла различным образом, принадлежат к одному пучку направлений и ограничивают грани кристалла простой формы идентичными ребрами (рис. 1.9). К одному пучку может принадлежать от одного до 48 разных направлений в зависимости от вида индексов и кристаллической системы. Индексы пучка <uvw> заключают в угловые скобки и читают раздельно. Система плоских узловых сеток $(h_ik_il_i)$, содер-жащих один и тот же узловой ряд [uvw], носит назва-ние зоны (рис. 1.10), а общий для всех таких плоских сеток ряд, по которому сетки пересекаются, называют осью зоны. Ось зоны [иоw] и принадлежащая зоне узловая сетка (*hkl*) связаны уравнением hu + kv + lw = 0. В самом деле, уравнение hl + ky + lz = 0 есть радиус-вектор плоской узловой сетки, проходящей через начало координат x,y, z - скользящие координаты точки на плоской сетке. Поскольку плоскость проходит через начало координат, то x=u; y=v; z=w. Таким образом, базис точки x, y, z задает прямую [uvw], проходящую через начало координат и точку [[x,y,z]], т. е. прямую, целиком лежащую в плоскости (hkl). Ось зоны, общую



Рис. 1.10. Зона плоских узловых сеток и ось зоны [uuw]

плоскостям $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, вычисляют из системы уравнений

 $h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0,$ $h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0.$

Она дает в качестве корней соотношение $u: v: w = (k_1l_2 - k_2l_1): (l_1h_2 - l_2h_1): (h_1k_2 - h_2k_1).$ Симметричным является уравнение плоской узловой сетки (hkl), содержащей два пересекающихся узловых ряда $[u_1v_1w_1]$ н $[u_2v_2w_2]$. Тогда $h:k: l = (v_1w_2 - v_2w_1): (w_1u_2 - w_2u_1): (u_1v_2 - u_2v_1).$ Индексы трех плоскостей, принадлежащих зоне, образуют нулевой определитель:

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0.$$

Индексы компланарного веера прямых образуют симметричный зональному нулевой определитель:

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0.$$

Из теоремы сложения определителей следует, что плоскость, индексы которой можно представить как сумму чисел, кратных индексам двух плоскостей зоны,

22

принадлежит той же зоне (определитель таутозональности):

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ mh_1 + nh_2 & mk_1 + nk_2 & ml_1 + nl_2 \end{vmatrix} = 0.$$

Симметричный определитель компланарности можно составить из индексов двух направлений:

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ mu_1 + nu_2 & mv_1 + nv_2 & mw_1 + nw_2 \end{vmatrix} = 0.$$

1.2. Системы трансляций

Кристаллические решетки систематизированы в семь кристаллических систем сообразно с взаимным отношением между тремя осевыми

нием между тремя осевыми трансляциями и тремя осевыми углами. Выбрав систему трансляций из трех векторов, систему точек приходится описывать в косоугольных координатах. Выбрав систему трансляции из четырех или шести векторов, эту же систему точек оказывается возможным описать в ортогональных координатах. Покажем это на плоскости. Как видно на рис. 1.11, систему точек, лежащих в вершинах ромба, приходится



Рис. 1.11. Возможные системы трансляций в плоской узловой сетке

описывать в трансляциях $\overline{a} = \overline{b}$ при осевом угле $\gamma \neq 90^{\circ}$. Если описание произвести в трансляциях $\overline{A} = \overline{a} + \overline{b}$ и $\overline{B} = \overline{a} - \overline{b}$, то оси станут ортогональны, но будут транслировать лишь половину точек, содержащихся внутри большой элементарной петли. Для трансляции другой точки надо задать ей самостоятельную трансляцию $(\overline{A} + \overline{B})/2$, так что наилучшей системой трансляций для этой сетки будет система из трех трансляций: \overline{A} , \overline{B} и $(\overline{A} + \overline{B})/2$. Системы трансляций (решетки Браве) могут

Cumpanya	Решетка Бравз						
Сингинця	Примитивная (P)	базацентрированная	Объетно- центрированная(I	Гране- центрированная(F)			
и синна и с	B Da b y Pj						
Моноклинная	c by B,a P2Im	c a c c c c c c c c c c c c c c c c c c					
Ромбическая	r b a Pmmm	C b C mmm		Farm			
Ромбоздрическая							
Тетрагональна я	c a P4/mmm						
Гексагональная	C IZD° a P61mmm						
Кубиче ская	Pm3m		Im3m	Fm3m			

Рис. 1.12. Принятые в трехмерном пространстве системы трансляций

с учетом изложенного выше быть примитивными Р, если они заданы трансляциями \overline{a} , \overline{b} и \overline{c} ; базоцентрированными C, задающимися пучком трансляций \overline{a} , \overline{b} , \overline{c} и (\overline{a} +-+b)/2; объемноцентрированными I с пучком трансляций $\overline{a}, \overline{b}, \overline{c}$ и $(\overline{a} + \overline{b} + \overline{c})/2$ и гранецентрированными F с пучком трансляций $\overline{a}, \overline{b}, \overline{c}, (\overline{a+b})/2, (\overline{a+c})/2, (b+c)/2$ (рис. 1.12). Независимыми являются 14, распределение которых по системам дано в табл. 1.1. Системы триклинная. тригональная и гексагональная от введения дополнительных трансляций ничего выиграть не могут, так как не ортогональны по определению; их трансляционные системы всегда примитивны. Моноклинная система содержит два прямых осевых угла, для сохранения которых приходится вводить, кроме примитивных, и базоцентрированные трансляции. Остальные системы полностью ортогональны и нуждаются в учете дополнительных трансляций, если только система точек не может быть описана в малом числе меньших по длине единичных трансляций, вырезающих меньший объем. Так, базоцентрированная тетрагональная ячейка с пучком Таблица 1.1. Системы трансляций

Система кристалла	Система кристалла Система трансляций		Базис		
	П				
триклинная	Примитивная				
моноклинная	Примитивная	P			
	Базоцентрирован- ная	C			
Ромбическая	Примитивная	Р	000		
I omon toenan	Базоцентрирован-	C C			
	ная	Ŭ	0 0 0, 1/2 1/2 0		
	Объемноцентри-	I	0 0 0; 1/2 1/2 1/2		
	Гранецентриро-	F	0 0 0: 1/2 1/2 0		
	ванная	•			
Тригональная	Примитивная	R	000		
Тетрагональ-	Примитивная	P P	000		
ная	Объемноцентри-	Ī	0 0 0; 1/2 1/2 1/2		
	рованная				
Гексагональ-	Примитивная	P	000		
Кубическая	Примитивная	P	0 0 0		
(you we way	Объемнонентри-	1 î	0 0 0 0 1/2 1/2 1/2		
	рованная	1	0 0 0, 1/2 1/2 1/2		
	Гранецентриро-	F	0 0 0; 1/2 1/2 0;		
	ванная		1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2		
	1	<u> </u>	l		

трансляций \overline{A} , \overline{B} , $(\overline{A}+\overline{B})/2$ и \overline{C} может быть экономнее описана как примитивная тетрагональная ячейка с пучком трансляций $(\overline{A}+\overline{B})/2$, $(\overline{A}-\overline{B})/2$, \overline{C} при вдвое меньшем объеме (рис. 1.13).

Системы трансляций, в которых определенная система точек описана, могут меняться в зависимости от ре-



Рис. 1.13. Возможные системы трансляций системы точек: *а* — рационально базоцентрированной; *б* — рационально объемноцентрированной

шаемых задач. Простой поворот осей на целый осевой угол (смена наименования осей) изменяет лишь системы базоцентрированные на бокоцентрированные B с базисом 0 0 0; 1/2 0 1/2 и фронтоцентрированные A с базисом 0 0 0; 0 1/2 1/2. Замену кристаллографических осей с поворотом их на произвольные углы и изменением модулей единичных векторов производят по описанию новой системы единичных отрезков в старой системе координат. Так, если

$$\overline{A} = \overline{u}_A + \overline{v}_A + \overline{w}_A; \overline{B} = \overline{u}_B + \overline{v}_B + \overline{w}_B; \overline{C} = \overline{u}_C + \overline{v}_C + \overline{w}_C,$$

то определитель преобразования запишется в виде

	u_A	v_A	w _A	
D =	u_B	v_B	w_B	•
	u _c	v_{C}	w _C	

Аналогично, если $\bar{a} = \bar{u}_a + \bar{v}_a + \bar{w}_a;$ $\bar{b} = \bar{u}_b + \bar{v}_b + \bar{w}_b;$ $\bar{c} = \bar{u}_c + \bar{v}_c + \bar{w}_c,$

то определитель преобразования запишется в виде

$$\Delta = \left| \begin{array}{c} u_a \ v_a \ w_a \\ u_b \ v_b \ w_b \\ u_c \ v_c \ w_c \end{array} \right|.$$

Определители прямого и обратного преобразований координат осей взаимно обратны, так как принадлежат одному и тому же распределению узлов в пространстве. Поэтому

$$u_{a} = \frac{V_{B}W_{C} - V_{C}W_{B}}{D}; \quad v_{a} = \frac{v_{C}w_{A} - w_{C}v_{A}}{D};$$

$$w_{a} = \frac{v_{A}w_{B} - v_{B}w_{A}}{D};$$

$$u_{b} = \frac{w_{B}u_{C} - w_{C}u_{B}}{D}; \quad v_{b} = \frac{u_{C}w_{A} - w_{C}u_{A}}{D};$$

$$w_{b} = \frac{u_{A}w_{B} - u_{B}w_{A}}{D};$$

$$u_{c} = \frac{u_{B}v_{C} - v_{B}u_{C}}{D}; \quad v_{c} = \frac{u_{A}v_{C} - u_{C}v_{A}}{D};$$

$$w_{c} = \frac{u_{A}v_{B} - u_{B}v_{A}}{D},$$

$$rader D = u_{A}v_{B}w_{C} - u_{A}v_{C}w_{B} + v_{A}w_{B}u_{C} - - - v_{A}w_{C}u_{B} + w_{A}u_{B}v_{C} - w_{A}u_{C}v_{B}.$$

Следовательно, замена индексов направления $[u^{I}v^{I}w^{I}]$ на $[u^{II}v^{II}w^{II}]$ приводит к системе уравнений

$$u^{II} = u^{I} u_{a} + v^{I} v_{a} + w^{I} w_{a};$$

$$v^{II} = v^{I} v_{b} + v^{I} v_{b} + w^{I} w_{b};$$

$$w^{II} = u^{I} u_{c} + v^{I} v_{c}^{I} + w^{I} w_{c}$$

и определителю преобразования Δ.

Аналогично замена индексов плоскости (h^Ik^Il^I) на (h^{II}k^{II}l^{II}) приводит к симметричной системе уравнений:

$$h^{II} = h^{I} u_{a} + k^{I} v_{a} + l^{I} w_{a};$$

$$k^{II} = h^{I} u_{b} + k^{I} v_{b} + l^{I} w_{b};$$

$$l^{II} = h^{I} u_{c} + k^{I} v_{c} + l^{I} w_{c}$$

и обратному определителю преобразования D.

Преобразование координат пространства системы точек сказывается на индексах плоских узловых сеток однозначно, поэтому вид рациональных индексов определяется однозначно системой трансляций Браве. Пусть система трансляций базоцентрирована (рис. 1.13, а). Тогда соответствующая примитивная система опишется пунктиром. В ячейке P единичные векторы \overline{a} , \overline{b} , \overline{c} ; в ячейке C единичные векторы \overline{A} , \overline{B} , \overline{C} . Оба пучка единичных осевых векторов связаны друг с другом соотношениями $\overline{A} = \overline{a} - \overline{b}; \ \overline{B} = \overline{a} + \overline{b}; \ \overline{C} = \overline{c}.$ Для индексов плоскостей это дает $H = h - k; \ K = h + k.$ Тогда H + K = 2h, т. е. индексы плоскостей базоцентрированной решетки должны давать четную сумму индексов в тех направлениях единичных отрезков, грани которых не центрированы. Пусть система трансляций объемноцентрирована (рис. 1.13, б). Пуч-ки единичных векторов ее в объемноцентрированном и примитивном описании связаны соотношениями $\overline{A} = \overline{a}$: $B = \overline{b}; \ \overline{C} = \overline{a} + \overline{b} + 2\overline{c},$ что соответствует симметричным условиям связи для индексов $H = h; \ K = k; \ L = h + k + 2l.$ Тогда H+K+L=2(h+k+l), т. е. сумма индексов плоских узловых сеток объемноцентрированной системы точек должна быть числом четным. Если принять во внимание, что гранецентрированная система трансляций есть в то же время трижды базоцентрированная система трансляций, то признаком, определяющим плоские узловые сетки гранецентрированной решетки, окажется система H+K=2n; K+L=2p; H+L=2q, возможная при условии, что индексы, в которых описывается гранецентрированная система точек, одновременно представляют или три четных, или три нечетных числа. Опишем ромбоэдрическую систему точек в гексаго-

Опишем ромбоэдрическую систему точек в гексагональной системе координат. Как видно на рис. 1.14, $\overline{A} = \overline{a} - \overline{b}; \ \overline{B} = \overline{b} - \overline{c}; \ \overline{C} = \overline{a} + \overline{b} + \overline{c}$. Эти условия накладывают на систему индексов соответствующие условия H = =h-k; K=k-l; L=h+k+l. Окончательно — H+K++L=3k, т. е. индексы плоскостей тригональной системы точек, описанной в гексагональной системе коорди-



Рис. 1.14. Описание рационально ромбоэдрической системы точек в гексагональной системе координат: *а* — общий вид; *б* — план



Рис. 1.15. Описание рационально гексагональной системы точек в ромбоэдрической системе координат: а — общий вид; б — план

нат, должны в сумме давать число, кратное трем, если их записать вместо правой системы координат в левой. Гексагональная ячейка, в которой описывается примитивный ромбоэдр, как видно на рис. 1.15, содержит узлы не только в вершинах ячейки, но и два узла на пространственной диагонали большей гексагональной ячейки. Объем такой гексагональной ячейки втрое больше объема начальной примитивной ячейки. Обратное преобразование состоит в описании гексагональной системы точек в ромбоэдрической системе координат. В этом случае (рис. 1.15) $\overline{A = a + c}$; $\overline{B = b + c}$; $\overline{C = -a + b + c}$. Связь



Рис. 1.16. Описание рационально гексагональной системы точек в ортогексагональной системе координат: *а* — общий вид; *б* — план

между индексами записывается в виде H = h + l; K ==k+l; L=-h+k+l и окончательно H+K+L=3 n, т. е. индексы плоскостей гексагональной системы точек, описанной в ромбоэдрической системе координат, должны давать сумму, кратную трем. Примитивной при этом является гексагональная ячейка; элементарный ромбоэдр содержит дополнительно два узла по диагонали ромбоэдра и имеет объем, в три раза больший, чем исходная гексагональная призма. Преобразование системы точек, принадлежащей к гексагональной системе, от собственно гексагональных осей $\overline{a} = \overline{b} \neq \overline{c}; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma =$ =120° к ортогексагональным осям (рис. 1.16) $\overline{A} \neq \overline{B} \neq \overline{C}$, $a=\beta=\gamma=90^{\circ}$ совершается при замене $\overline{A}=\overline{a}; \ \overline{B}=\overline{a}-\overline{b};$ $\overline{C} = \overline{c}$, приводящей к условиям H = h; K = h - k; L = l. Примитивна здесь гексагональная ячейка. Ортогексагональная ячейка содержит дополнительный узел и имеет вдвое больший объем.

Трансляционные ячейки всех кристаллических систем, кроме гексагональной, содержат все возможные грани призмы, чьей осью является направление [001]. Гексагональная ячейка содержит лишь четыре грани из шести, образующих гексагональную призму. Для надлежащего описания зональных соотношений, совокупностей и пучков в такой решетке часто полезно пользоваться пучком осей X, Y, T, Z, где оси X, Y и Tрасположены в плоскости (001) под равными углами 120° друг к другу. Из этих осей самостоятельны в трехмерном пространстве только две: X и Y, X и T или Y и



Рис. 1.17. Кристалл (1) и его комплексы (2): а — кристаллический; б — полярный

Т. Используя координатные отрезки по трем осям, можно восстановить надлежащие по симметрии зональные соотношения. Четырехчленные индексы Браве (в отличие от трехчленных индексов Миллера) для плоской узловой сетки (*hkl*) записывают как (*hkil*) через взаимно простые целые числа, обратно пропорциональные координатным отрезкам сетки; причем, как это видно на рис. 1.17, б, i = -(h+k). В трехчленной записи (*hkil*) можно представить как (*hk.l*), где точка заменяет несамостоятельный индекс *i*. Направление с индексами Миллера [*uvw*] записывают в установке Браве в виде [*rstn*], где r=2u-v; s=2v-u; t=-v-u; n=3w, a t= =-(r+s). Уравнение зоны в установке Браве записывают через так называемые редуцированные индексы плоскостей зоны (h-i)r+(k-i)(s+ln)=0.

1.3. Кристаллографические проекции

Проекции, принятые в кристаллографии, должны позволять не только наглядно изображать кристалл, но и производить измерения двугранных его углов, поскольку величина двугранных углов между соответственными гранями кристалла постоянна и однозначно характеризует кристалл. Постоянству передачи угловых соотношений удовлетворяют сферические проекции, если они центральные. Для создания образа, равнозначного кристаллу в угловых соотношениях, пользуются кристаллическими центральными комплексами. Под последним понимают совокупность плоскостей и направлений, параллельных плоскостям направлениям кристалла И (решетки) и проходящих через одну точку (центр комплекса). Если вместо плоскостей кристалла воспользоваться нормалями к ним, а вместо направлений -- перпендикулярными к ним плоскостями, то полученный комплекс будет обратным (рис. 1.17). Поместив подобный комплекс в центр сферы произвольного радиуса (сферы проекций) и найдя следы пересечения элементов комплекса со сферой, получают объемные сферическую или гномосферическую проекции кристалла: первые при проектировании кристаллического комплекса, а вторые при проектировании обратного или полярного комплекса (рис. 1.18). Для преобразования объемных сферических проекций в плоские сферу проекций рассекают проходящей через центр проекций О' плоскостью проекций [плоскость Q (рис. 1.19, а)]. Большой круг, по которому рассекается при этом сфера проекций называется кругом проекций. На нем строится стереографическая проекция. Вертикальный диаметр сферы проекций NS, перпенди-кулярный к плоскости проекций Q выбирают за ось проекций, пересекающую сферу проекций в точках N и S, называемых точками зрения.

Для получения стереографической проекции произвольного направления *OM* (рис. 1.19, *a*) сферическую проекцию его *M*' соединяют прямой с точкой зрения *S*, лежащей в противоположной точке *M*' полушарии. Точка пересечения полученного луча зрения *M*'S с плоскостью проекций Q и есть стереографическая проекция направления OM. Стереографические проекции направлений, чьи сферические проекции лежат в верхней полусфере (северном полушарии), при проектировании из точки зрения S (южного полюса) оказываются внутри



Рис. 1.18. Проекции кристаллического и полярного комплексов кристалла:

а — сферическая проекция; б — гномосферическая проекция



Рис. 1.19. Стереографические проекции направления (a) и проекции плоскости (б)

круга проекций. Для того чтобы внутрь круга проекций попали стереографические проекции направлений, чьи сферические проекции находятся в нижней полусфере [например, точка K' (рис. 1.19, a)], следует пользоваться точкой зрения N, иначе стереографическая проекция окажется вне круга проекций. Чтобы отличить точки проекций, принадлежащие разным полусферам, полезно

3-119

проекции, построенные из точек зрения S и N, отмечать соответственно кружком и крестом.

Для построения стереографической проекции плоскости сферическую проекцию ее $(p_1 - p_4)$ соединяют луча-ми зрения с соответствующим, противолежащим ей полюсом (точкой зрения S), получая коническую поверхность с вершиной в полюсе проекций (рис. 1.19, б). След пересечения этой конической поверхности с плоскостью проекций и составит стереографическую проекцию плоскости (p₁'--p₄'). Стереографическая проекция горизонтальной плоскости представит собою сам круг проекций, стереографическая проекция вертикальной плоскости представит один из прямолинейных диаметров круга проекций, а стереографическая проекция наклопной плоскости представит дугу, опирающуюся на диаметрально противоположные точки круга проекций. Причем поскольку коническая поверхность лучей зрения принадлежала круговому конусу, то дуга стереографической проекции будет также круговой дугой (проекции любого круга, нанесенного на сферу проекций, есть также круги с измененным положением центра и соответствующим изменением радиуса, рис. 1.20, а).

Для большинства задач проектирования кристаллов проще обратиться к проектированию обратного или полярного комплекса кристалла, получая при этом гномостереографические проекции. Построение таких проекций плоскости совпадает с построением стереографической проекции направления и соответственно в проекции дает точку внутри круга проекций. Построение гномостереографической проекции направления совпадает с построением стереографической проекции плоскости и соответственно в проекции дает дугу большого круга проекций. Гномостереографические проекции используют для изображения кристалла. При этом горизонтальные грани кристалла изображают точкой, совпадающей с центром проекций; вертикальные — точками, лежащими на самом круге проекций, а наклонные — точками, находящимися внутри круга проекций тем дальше от него, чем больше угол, составляемый плоскостью с осью проекций (рис. 1.20, б). Стереографические проекции чаще исползуют для изображения взаимного расположения элементов симметрии кристалла. Для изображения зоны выгоднее пользоваться гномостереографическими проекциями, в которых система плоскостей, принадлежащих зоне, представляет одну дугу большого круга, опирающуюся на один диаметр круга проекций; нормали к плоскостям зоны лежат в одной плоскости, поэтому они дают проекцию на одной дуге. Ось зоны принято изображать как плоскость, ей перпендикулярную, т. е. как плоскость, перпендикулярную всем плоскостям зоны.



Рис. 1.20. Стереографические (а) и гномостереографические (б) проекции граней кристалла

Поэтому ось зоны изображается в гномостереографических проекциях каж точка, отстоящая от зональной дуги на 90° (рис. 1.21).

Положение любой точки в круге проекций может быть указано с помощью угловых координат: азимута ф и широты р (рис. 1.22). На сфере им соответствуют сферические координаты ф и р (рис. 1.23). Измеряют эти угловые координаты с помощью сетки Вульфа, представляющей стереографическую проекцию меридианов и параллелей сферы проекций. Сетка Вульфа позволяет измерить углы между плоскими узловыми сетками кристалла как расстояние по меридиану сетки Вульфа между гномостереографическими проекциями этих сеток. Она же позволяет повернуть (по широте) плоскую узловую сетку на любой угол.

Взаимное расположение важнейших плоскостей кристалла по отношению друг к другу и к внешним координатным осям при данной ориентировке, зональные соотношения между плоскими сетками кристалла анализируют по стандартным проекциям. Их можно построить, совместив какую-либо плоскость кристалла с малыми индексами с плоскостью проекций и вычислить угловое положение других плоскостей кристалла по отношению к выбранной плоскости проекций (рис. 1.24). Проще построение стандартной сетки выполнить графически, воспользовавшись законом зон. Каждая плоскость кристалла принадлежит по крайней мере к двум зонам. Каждая ось зоны объединяет по крайней мере две плоскости



Рис. 1.21. Зона плоскостей и ось зоны в гномостереографическом изображении

Рис. 1.22. Угловые координаты гномостереографической проекции плоскости: ρ — широта; φ — азимут

кристалла. Поэтому зная положение хотя бы четырех плоских узловых сеток кристалла и их индексы, можно из индексов двух плоскостей получить индексы оси зоны, а из индексов двух осей зон — индексы плоскости, им одновременно принадлежащей. Графически же положение полюса плоскости, принадлежащей двум зонам, найдется на пересечении обоих меридианов зон, а положение зоны, связывающей два полюса плоскостей, на меридиане, проведенном через оба полюса плоскостей. На рис. 1.25, а, б видно, что четыре исходные плоскости (001), (010), (100) и (111) образуют шесть зон, индексы получаются как $u = k_1 l_2 - k_2 l_1$, которых $v = l_1 h_2 - l_2 h_1$ $w = h_1 k_2 - h_2 k_1$. На пересечении зональных меридианов располагаются полюсы плоскостей, которые в свою очередь могут быть проиндицированы в виде $h = v_1 w_2 - v_2 w_1$, $\hat{k} = w_1 u_2 - w_2 u_1$, $l = u_1 v_2 - u_2 v_1$. Зоны, связывающие найденные полюсы между собой, дают положение новых по-
Рис. 1.23. Сферические координаты граней кристалла

-

р — широта; ф — азимут; N и S полюсы проекций; 0° — начало отсчета азимута





Рис. 1.24. Стандартная проекция 0001 гексагонального кристалла (c/a=1,63)

1



Рис. 1.25. Построение стандартной проекции методом последовательного развития зон:

a — первоначально заданные четыре (единичные) грани; δ — шесть зон, связывающие четыре единичные грани; a — три новые зоны (второй генерации); a — пять зон третьей генерации (знаком « 3 » и черной точкой обозначены полюсы проекций, получаемые на пересечении двух зональных меридианов)



Рис. 1.26. Построение полюса плоскости с заданными индексами из закона таутозональности люсов третьей генерации (рис. 1.25, *в*, *г*). Как видно из построения, полюсы плоскостей с большими индексами могут быть построены развитием зон лишь в несколько приемов.

Если необходимо построить не всю стандартную сетку, а лишь один-два полюса с большими индексами, то это выполнимо экономнее по определителю таутозональности. Из основных свойств определителей следует, что плоскость $(h_3k_3l_3)$ можно построить, разложив ее на пары плоскостей с возможно меньшими индексами двумя независимыми способами. Тогда можно будет нанести на кальку лишь эти простейшие полюсы и, проведя минимальное число зональных меридианов, получить на пересечении их искомой полюс. Так, при построении полюса (156) его индексы можно расщепить следующим образом:

 $\underbrace{(011)}_{(101)} \cdot 5 \\ (156) < \underbrace{(012) \cdot 3}_{(120) \cdot 1}$

Полюсы (011) и (101) — единичные, положение их заранее известно; полюсы вида {120} могут быть получены из разложения:

$$\underbrace{(110) \cdot 1}_{(010) \cdot 1} \xrightarrow{(120)} \underbrace{(111) \cdot 1}_{(011) \cdot (-1),}$$

так что для построения следует нанести только шесть меридианов (рис. 1.26).

ŧ

Глава 2

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

2.1. Симметрия континуума. Точечные группы симметрии

Кристаллическое состояние определяют как состояние, требующее закономерно повторяющегося расположения материальных частиц в объеме кристалла. Однако это закономерное периодически повторяющееся расположение не может не иметь очень важного последствия: закономерного расположения плоских узловых сеток и узловых рядов в кристалле (закономерного расположения граней и ребер кристалла), проявляющегося в его симметрии. Более того, согласно основному положению кристаллофизики (принципу Кюри—Неймана), симметрия



Рис. 2.1. Характерные элементы симметрии континуума

любого физического свойства кристалла не может быть ниже симметрии строения кристалла. Поэтому симметрия является наиболее общим свойством кристаллического тела, а исследование ее — одной из важнейших задач кристаллографии.

Если под симметрией понимать совмещение кристалла с самим собою при выполнении некоторых поворотов или отражений его, оставляющих по крайней мере одну его точку (центр тяжести) неподвижной, то вместо системы точек кристалл можно рассматривать как замыкающий эту систему плоскогранный однородный объем (континуум). Симметрию континуума проще всего изучать геометрически по отношению системы точек или занимаемого ею объема к некоторым, посторонним этой системе плоскостям прямым и точкам. Затем следует исследовать совместное действие нескольких таких элементов симметрии на кристалл-континуум. Возможен и абстрактно алгебраический подход к анализу симметрии с помощью теории групп. Стандартные символы элементов симметрии даны в приложении 1.

Элемент симметрии - геометрический образ, воздействие которого на периодически повторяющуюся систему точек приводит к совмещению этой системы точек со своим первоначальным положением в пространстве. Если правильная периодичная повторяемость системы точек проявляется в том, что в ней можно найти такую плоскость, которая делит систему точек на две зеркально равные части, одна из которых является зеркальным отражением другой, то система точек считается имеющей плоскость симметрии m (рис. 2.1, a). Если система точек имеет такую плоскость, то тогда, принимая ее за координатную плоскость x0y, можно утверждать, что для каждой плоской узловой сетки (hkl) найдется симметричная ей сетка (hkl). При изменении положения плоскости симметрии в пространстве кристалла изменяются и индексы связанных ее присутствием плоских узловых сеток, но не изменится факт их взаимосвязи. Из заданной плоской узловой сетки (hkl) плоскость симметрии т формирует вторую. Кратность такой узловой сетки плоскость симметрии удваивает, если под кратностью сетки понимать их число, возникшее после реализации той или иной операции симметрии. Кратности плоских сеток, связанных определенным пучком элементов симметрии, приведены в приложении 2. Они определяются пучком элементов симметрии и положением плоской узловой сетки по отношению к элементам симметрии пучка. Так, элемент симметрии кратно размножает плоскую узловую сетку, если гномостереографическая проекция этой сетки не располагается на стереографической проекции соответствующего элемента симметрии. Если правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что в ней можно найти такое направление, при вращении вокруг которого система совпадает со своим первоначальным положением в пространстве несколько раз за один оборот, то эта система



Рис. 2.2. Связь возможного порядка оси с трансляцией

точек считается имеющей поворотную ось симметрии, например (рис. 4 Систематически 2.1.*6*). закономерное повторение материальных точек кристалла. пространстве транслясуществование шии в качестве основного свойства кристаллическо-

поворотные оси накладывают на пространства го ограничение, состоясущественное симметрии очень точки, генерированные осями симшее в том. что узловых рядах, должны располагаться в метрии, параллельных основному ряду и имеющих же TV трансляцию. Так, если на ряд АА" с трансляцией t воздействуют в каждом узле ряда оси симметрии, генерирующие при повороте на угол а точки В и В", то расстояние BB''' должно быть равным или кратным трансля-ции t ряда AA''', т. е. BB'''=nt (рис. 2.2). Если BB'''= $=t+2t\cos\alpha$, то $nt=t+2t\cos\alpha$, что для $\cos\alpha$ предусматривает величину (n-1)/2, а для угла поворота α оставляет возможными значения 180°, 120°, 90°, 60° и 0° или 360°. В пространстве кристалла оказываются возможными лишь поворотные оси симметрии второго. третьего, четвертого и шестого порядков, понимая под порядком оси число идентичных положений кристалла, обеспечиваемых ею за один оборот. Поскольку поворот на 360° вернет в первоначальное положение любое, сколь угодно сложное по форме тело, ось первого порядка имеет лишь тривиальное значение, сигнализируя об отсутствии в ожидаемом направлении какой-либо другой оси. Наличие поворотных осей симметрии порождает системы сеток, кратность которой равна порядку оси (рис. 2.1, б), если плоская узловая сетка не перпендикулярна оси.

Если правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что в ней можно найти

такое направление, при вращении вокруг которого система попеременно совпадает то со своим отражением в точке, лежащей на этой оси, то со своим первоначальным, не отраженным состоянием, то эта система точек считается имеющей инверсионную ось симметрии (рис. 2.1, в). Очевидно, по причинам совместимости поворота



Рис. 2.3. Альтернативные описания элементов симметрии континуума

с трансляцией возможны лишь инверсионные оси симметрии первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков, обозначаемые $\overline{1}, \overline{2}, \overline{3}, \overline{4}, \overline{6}$. Из определения ясно, что каждая инверсионная ось четного порядка есть в то же время и поворотная ось вдвое меньшего порядка. Противоположное утверждение о том, что всякая поворотная ось есть и в то же время и инверсионная ось вдвое большего порядка, справедливо далеко не всегда. Некоторые из инверсионных осей могут быть описаны через другие элементы симметрии следующим образом: инверсионная ось второго порядка равнозначна перпендикулярной ей зеркальной плоскости симметрии (рис. 2.3, a), действие инверсионной оси третьего порядка

равнозначно действию поворотной оси того же третьего порядка и центра инверсии (рис. 2.3, б), действие инверсионной оси шестого порядка равнозначно одновременному воздействию на кристалл поворотной оси третьего порядка и перпендикулярной ейзеркальной плоскости симметрии (рис. 2.3, в). Справедливость этих утверждений легко доказывается с помощью изображения заданных элементов симметрии в стереографической проекции, а генерирующей плоской узловой сетки — в том же круге, но в сопряженной гномостереографической проекции. Плоская узловая сетка должна занимать в пространстве кристалла (в круге проекций) общее положение, т.е. ее гномостереографическая проекция не должна располагаться на стереографической проекции элемента симметкристалл изучается. Тогда. воздействие на рии, чье воспроизведя действие заданного элемента симметрии на генерирующую плоскую узловую сетку, можно увидеть, что порожденные плоские узловые сетки располагаются круга проекций так, что становится очевидным в поле положение порожденных, производных элементов симметрии.

Из построений, приведенных на рис. 2.3, очевидно, что независимыми инверсионными осями являются только оси \overline{I} и $\overline{4}$. Из них ось \overline{I} связана не столько с направлением в кристалле, сколько с определенной точкой, отчего и называется центром инверсии (рис. 2.1, г). В присутствии центра инверсии каждая плоская узловая сетка (*hkl*) приобретает идентичную сетку (*hkl*), параллельную ей и расположенную по другую сторону от начала координат. Присутствие оси $\overline{4}$ сказывается в появлении для каждой сетки (*hkl*) симметрично связанных с ней сеток (*khl*), (*hkl*) и (*khl*) (рис. 2.1, в). Система точек может проявлять симметрию, описы-

Система точек может проявлять симметрию, описываемую единственным элементом симметрии, а может проявлять симметрию, описываемую несколькими элементами симметрии. Положение осложняется тем, что элементы симметрии зависимы друг от друга, и, возникнув в системе точек одновременно, порождают новые, им равнодействующие. Можно доказать следующие *теоремы сложения элементов симметрии континуума*.

1. Линия пересечения двух плоскостей симметрии есть ось симметрии, чей угол поворота вдвое больше угла между плоскостями симметрии (рис. 2.4, *a*).

2. Через точку пересечения двух осей симметрии проходит третья ось симметрии (рис. 2.4, б).

3. В точке пересечения плоскости симметрии с перпендикулярной к ней осью симметрии четного порядка возникает центр инверсии (рис. 2.4, в).

4. Число осей второго порядка, перпендикулярных главной оси высшего порядка, равно порядку главной оси (рис. 2.4, *г*).



Рис. 2.4. Теоремы сложения элементов симметрии континуума

Таблица 2.1. Точечные группы симметрии *

Примитивные	Центральные	Планальные	Аксиальные	Планаксиальные
Порождаю- щий элемент симметрии L	он же +7	он же + +т∥L	он же +2⊥L	он же +2/т
Nº 1	№ 6	№ 11	№ 2	№ 7
1 (1)	ī (2)	<i>m</i> (2)	2 (2)	2/m (4)
№ 2 2 (2)	№ 7 2/m (4)	№ 12 2mm (4)	№ 16 222 (4)	№ 20 2/m2/m2/m(8)
№ 3	№ 8	N₂ 13	№ 17	№ 21
3 (3)	3 (6)	3m (6)	322 (6)	$\bar{3}2/m$ (12)
№ 4 4 (4)	№ 9 4/m (8)	№ 14 4 mm (8)	№ 18 422 (8)	№ 22 4 m2 m2 m(16)
№ 5 6 (6)	№ 10 6/m (12)	№ 15 6 mm (12)	№ 19 622 (12)	№ 23 6 m2 m2 m(24)
№ 8	.№ 8	№ 21	№ 21	№ 21
Ī (6)	<i>3</i> (6)	$\bar{32}/m$ (12)	32/m (12)	$\overline{32}/m$ (12)
№ 24	№ 9	№ 26	.№ 26	№ 22
4 (4)	4/m (8)	42 m (8)	$\overline{42} m (8)$	4 m 2 m 2 m (16)
<u>№</u> 25	№ 10	№ 27	№ 27	№ 23
ō (6)	6/m (12)	6 2 m (12)	$\bar{6}2 \ m \ (12)$	6 m2 m2 m (24)
.№ 28	№ 29	Nº 30	№ 31	№ 32
23 (12)	2/m 3 (24)	4 3 m (24)	432 (24)	4 m3 ⁻ 2 m (48)

* В скобках указана кратность.

5. Число плоскостей симметрии, пересекающихся в главной оси высшего порядка, равно порядку главной оси (рис. 2.4, ∂).

Приняв во внимание эти теоремы, можно строго определить независимые сочетания элементов симметрии континуума, т. е. определить независимые точечные группы или классы симметрии. Пусть в пространстве кристалла действует единственная поворотная ось симметрии. Тогда, приняв во внимание все возможные поворотные оси симметрии, получим пять примитивных точечных групп симметрии (табл. 2.1). Сообщая этим классам центр инверсии, получим в соответствии с теоремой 3 пять центральных точечных групп (те же группы возникнут, если к главным осям присоединить перпендику-

лярно расположенную плоскость симметрии). Прибавив плоскость симметрии так, чтобы главная ось располага-лась в ней, получим по теореме 5 пять новых планальных групп. Если же к главным осям прибавить ось симметрии 2 перпендикулярно к основным осям приоавить осв сим-пользовавшись теоремой 4 и учтя повторение (точеч-ную группу № 2), получим четыре новые аксиальные группы. Наконец, прибавив к главной оси одновременно ось 2 и плоскость *m*, перпендикулярную оси 2 и содержащую главную ось (что по теореме сложения 3 дает и центр инверсии), получим четыре новых планаксиальных точечных группы, если учтем повторение (группу № 7). Таким образом, независимых сочетаний элементов симметрии, содержащих поворотные оси симметрии в единственном числе, насчитывается 23. Если ту же операцию подбора сочетаний элементов симметрии произвести с инверсионными осями симметрии, то численность независимых сочетаний элементов симметрии возрастает не очень значительно. Действительно, инверсионных осей три $(\overline{3}, \overline{4} \text{ и } \overline{6})$, но точечная группа $\overline{3}$ уже учтена как групла № 8, так что инверсионно-примитивных групп окажется лишь две. Сообщение пространству кристалла наряду с инверсионной осью и центра инверсии преобразует инверсионные оси в поворотные, уже учтенные ранее; суммирование же с плоскостью, проходящей через инверсионную ось, или с осью 2, перпендикулярной к главной оси, приведет к возникновению двух новых инверсионнопланальных групп. При сложении элементов симметрии по теоремам 4 и 5 инверсионные оси следует рассматривать как поворотные вдвое меньшего порядка. Независимых сочетаний элементов симметрии с инверсионной главной осью насчитывается 4, всего же точечных групп с единственной главной осью 27. Они приведены в табл. 2.1 наряду с типичными стереографическими проекциями элементов симметрии, иллюстрирующими процесс сложения их (рис. 2.5).

Для получения остальных точечных групп необходимо выяснить, может ли в пространстве кристалла возникнуть несколько осей высших порядков и каков может быть порядок этих осей. Выходы пересекающихся осей на сферу проекций должны существовать в конечном числе, иначе симметрия превратится в сферическую, недопустимую в кристаллическом пространстве. Если каждую из осей симметрии разложить на две плоскости симметрии по теореме 1, то сфера проекций окажется рассеченной на некоторое число сферических треугольников, вершинами которых будут ближайшие друг к другу оси, сторонами — дуги большого круга, соответствующие углам наклона этих осей друг к другу, а внутренними углами — половины углов, соответству-



Рис. 2.5. Генезис характерных точечных групп

ющих порядку оси. Сумма же внутренних углов сферического треугольника больше 180° , а связь внутренних и центральных углов задается теоремой косинусов (рис. 2.6) $\cos a = \cos b \cos c + \sin b \sin c \cos A$; $\cos A = -\cos B \cos C + \sin B \sin C \cos a$. Поэтому в пространстве кристалла возможны только такие пересекающиеся оси симметрии, которые удовлетворяют условию $\alpha L_1/2 + +\alpha L_2/2 + \alpha L_3/2 > 180^{\circ}$. Это условие соблюдается, если

сферический треугольник Эйлера имеет вершинами оси второго порядка или две оси третьего и одну ΒΤΟΡΟΓΟ порядка или же оси четвертого, третьего и второго порядков (2+2+2 дает 270°, 3+3+2 дает 210°, 4+3+2 дает 195°). Ось шестого порядка может, следовательно, присутствовать в пространстве кристалла лишь в единственном числе. Если сочетание 3+3+2 принять за примитивное, то прибавление центра инверсии даст соответствующий кубический центральный класс, прибавление плоскости симметрии вдоль оси 3 — планальный. При-бавив ось 2 перпендикулярно оси 3, можно получить сочетание 4+3+2, которое допустимо, как аксиальная группа, а сумма примитивного сочетания 3+3+2 с пучком, состоящим из оси 2 и ей перпендикулярной плоскости симметрии, даст последнюю тридцать вторую планаксиальную точечную группу кубической системы (табл. 2.1 и приложение 5).

Описывают точечные группы, выделяя из стереографической проекции элементов симметрии группы минимальный сферический треугольник, повторением которого в пространстве в результате воздействия этих элеменсимметрии можно получить всю точечную группу. TOB В символе точечной группы указывают характер и порядок того элемента симметрии, который располагается в каждой вершине такого треугольника начиная с вершины, которая соответствует центру проекций, и двигаясь далее в порядке старшинства оси (плоскости симметрии, перпендикулярные главным осям приписывают при этом как знаменатели дроби). Однозначность описания точечных групп требует стандартизации расположения координатных осей в пространстве кристалла. Обычно ось z располагают вдоль главной оси, а оси x и yвозможности совмещают с осями 2 или 2, перпендикулярными главной оси. Стандартная установка приведена в табл. 2.2 и на рис. 2.7. Понятно, что эта стандартная установка единственно возможна только в кристаллах кубической системы. Уже в тетрагональной системе возможны две равноправные установки, а с понижением симметрии число равноправных установок возрастает до шести у кристаллов ромбической системы, продолжая расти в моноклинной и триклинной системах (рис. 2.8). Множественностью установок кристалла объясняются часто разночтения в справочной литературе о структурах конкретных фаз.

😋 Таблица 2.2. Категории, системы, точечные группы и установка кристаллов

٠

	~	Peópo	*	2	2	2	6	64	7	ი	د ها	ۍ -	ŝ	درا
НОВКА	г	1	I	1	1	1	I	ł	1	T3	<u>Т</u> 3	Bm	2	IM
Уста	٨	Peópo	*	*	* .	*	167	7	8	13	т Т	Bm	7	104
	x	Peópo	*	*	A	A	101	2	7	Т3	Г. Т	Bm	2	I cu
	Распространен- ность в неорга- ническом мире	1	CJ	1	-	13	2	1,5	15	1	2	1		80
	Точечные группы	1	<u>,</u>	2	2 (m)	2/m	mm2	222	unum)	3	I۳	3m	32	<u>3</u> m
	Системы и главные оси	Touvauad	a pununda		Моноклинная, 2 или 2	•		Ромбическая, 222 или <u>222</u>				Тригональная, 3 или 3		
	Единичные направления	Любые			Любые нормали к 2 или 2			<u>Три</u> 2,2,2 или	à.à.à			Одно 3 или 3		
	Кате- гориц	Низпая										Средняя		

								•
	-		4	ł	1 4	74	1	4.
			4 m	2	Вm	Вт	1	4
			4mm	1	104	101	1	4
*	Одно 4 или 4	Тетрагональная, 4 или 4	422	0,5	2	2	I	4
		1 UNU 1	4/mmm	6	2	2	I	4
			1ক	0,5	141	14 1	1	4
			$\left(\frac{1}{42m}\right)$	1	2	2	1	[4
			(e	1	тe	σT	9T	Q
			<i>6/m</i>	1,5	B m	Bm	Bm	9
			mmg	1	167	101	2	9
	Одно б или б	Гексагональная, 6 или б	622	1	7	2	2	9
			<i>uuuu/9</i>	9	3	8	2	6
	-		وبا	I	Ξē	16	<u>9</u> T	9
			$\frac{\overline{62m}}{62m}$	1	2	61	2	9
			23	1,5	~	2	I	2
			m3	3,5	² ا	101	1	∾
Высшая	Her	Кубическая, четы- ре 3 или четыре 3	$\frac{1}{43m}$	4	4	4	1	4
			432	1	4	4	1	4
			m3m	21	4	4	1	4







Рис. 2.7. Установка кристаллов:

1 — кубическая (a=b=c); 2 — тетрагональная (a=b+c); 3 — ромбическая (a+b+c); 4 — моноклинная (a+b=c); 5 — триклинная (a=b+c); 6 — гексагональная и тригональная (первая установ-ка), (a+b+c); 7 — тригональная (вторая установ-ка), (a=b-c); $\alpha \neq 90^\circ$)

Классы симметрии или точечные группы объединяются сообразно со старшими в них осями симметрии в семь сингоний или систем, в свою очередь объединяемых в три категории по характеру и числу возможных единичных направлений (табл. 2.2). Каждой точечной группе присуща собственная кратность, составляющая произведение кратностей главных элементов симметрии группы. Кратности плоских узловых сеток (*hkl*) общего положения, не совпадающего ни с каким из элементов симметрии, позволяют разделить точечные группы на голоэдрические, кратность грани общего положения которых сов-



Рис. 2.8. Двойственности и множественности установок кристаллов

падает с числом соответствующих плоских узловых сеток в совокупности; гемиэдрические, где кратности вдвое меньше формального фактора повторяемости, т. е. числа плоскостей в соответствующей совокупности; тетартоэдрические с кратностью сетки общего положения, вчетверо меньшей, чем формальная.

Если ограничиваться плоскими точечными группами, то из трехмерных групп подлежат исключению несовме-



Рис. 2.9. Двумерные точечные группы симметрии

стимые с плоскостью, имеющие оси симметрии, перпендикулярные или наклонные к главной оси. Остается десять плоских точечных групп 1, 2, 3, 4, 6, m, 2mm, 3mm, 4mm и 6mm (рис. 2.9).

2.2. Симметрия дисконтинуума. Пространственные группы симметрии

Исследуя возможные сочетания элементов симметрии конечных объемов, оказалось возможным установить, что сочетаний элементов симметрии, действующих на единственную точку (центр тяжести кристалла), т. е. точечных групп или классов симметрин. насчитывается 32. Для бесконечно протяженной пространственной решетки (дисконтинуума), кроме описанных выше элементов симметрии, возможны И иные

проявления правильной периодической повторяемости мотива расположения точек системы за счет TOPO. что смещение вдоль трансляции на целую трансляцию в бесконечно протяженной решетке есть операция трансляционной симметрии, приводящая систему точек в идентичное положение. Поэтому новые элементы симметрии содержат компоненту трансляции, совпадающую с ними по направлению.

Так, если бесконечная правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что она приходит в идентичное положение после сдвига и отражения в некоторой плоскости, то система точек считается имеющей плоскость скользящего отражения (рис. 2.10, в). Величина сдвига в плоскости скользящего отражения, т. е. компонент трансляции, должна представлять половину осевой или диагональной трансляции и лишь в центрированных петлях при диагональном скольжении может составлять четверть суммы осевых трансляций. Различают плоскости скользящего отражения в соответствии с компонентами трансляции. Осевые ком-



Рис. 2.10. Трансляции и элементы симметрии дисконтинуума:

 $a - трансляция <math>\tau$; 6—винтовая ось 4_3 с компонентой трансляции $3\tau/4$; $\theta - плос-кость скользящего отражения с компонентой трансляции <math>\tau/2$

поненты трансляций a/2, b/2 и c/2 соответствуют плоскостям скользящего отражения a, b и c; диагональные компоненты трансляций (a+b)/2, (a+c)/2, (b+c)/2 плоскости скользящего отражения n, а компоненты (a++b)/4, (a+c)/4, (b+c)/4— плоскости скользящего отражения d.

Если же бесконечная правильная периодическая повторяемость системы точек проявляется в том, что она приходит в идентичное положение после поворота вокруг некоторой оси и смещения вдоль этой оси, то система точек считается имеющей винтовую ось симметрии (рис. 2.10, б). Величина смещения вдоль оси, т. е. компонент трансляции, должна представлять долю осевой трансляции, кратную порядку оси; иначе сдвиг не будет совместим с трансляционной природой решетки. Различают винтовые оси в соответствии с компонентой трансляции, направлением поворота при минимальном смещении и порядком оси. Винтовая ось второго порядка 21 содержит компоненту трансляции t/2, равные минимальные смещения при правом и левом повороте и поэтому счи-

тается нейтральной. Винтовые оси третьего порядка 31 и 32 с компонентами трансляции (при повороте вправо) t/3 и 2t/3 имеют минимальные смещения при повороте соответственно вправо (3_1) и влево (3_2) , поэтому ось 3_1 правая, а ось 32-левая. Винтовые оси четвертого порядка 41, 42, 43 с компонентами трансляции соответственно t/4. 2t/4 и 3t/4 считаются: 4_1 правой, 4_2 нейтральной и 43 левой. Оси 61 и 62 (компоненты трансляций t/6 и 2t/6) — правые, ось 6_3 — нейтральна (ее компонента тран-сляции 3t/6 = t/2), а оси 6_4 и 6_5 — левые (компоненты трансляции 4t/6 и 5t/6 соответственно). Плоскости скользящего отражения и винтовые оси носят название открытых элементов симметрии или элементов симметрии дисконтинуума. Дисконтинуум может проявлять и такую правильную периодическую повторяемость систем точек. которая имеет нулевую компоненту трансляции (закрытые элементы континуума также возможны в дисконтинуальных пространствах систем точек).

Комбинируя элементы симметрии пространственных решеток так, чтобы полученное сочетание оказалось совместимым с условием существования решетки (регулярно периодическим заполнением ею пространства), получают 230 систем расположения точек в пространственной решетке (230 пространственных групп). Пространственной группой называют совокупность элементов симметрии, действующих на одну систему трансляций.

Реализация всех операций симметрии класса приводит грань кристалла в то же ее положение; реализация всех операций симметрии пространственной группы может приводить точку и в новое положение, но кристаллографически идентичное. Элементы симметрии систем точек как закрытые, т. е. сами по себе трансляции не содержащие, так и открытые, содержащие компоненту трансляции, способны взаимодействовать с трансляциями систем точек и порождать новые, производные элементы симметрии, расположенные в системе точек в новых местах или приобретающие новые качества.

Можно показать, что теоремы сложения элементов симметрии с трансляциями могут быть сведены к анализу сумм элементов симметрии с параллельными трансляциями и сумм элементов симметрии с перпендикулярными трансляциями. Трансляция, параллельная элементу симметрии, его природы не меняет (если она целая) и переводит закрытый элемент симметрии в открытый (есди она дробная). Трансляция, перпендикулярная элементу симметрии, приводит к его размножению, причем плоскости симметрии и центр инверсии смещаются в направлении перпендикулярной трансляции \overline{t}_{\perp} на половину ее модуля $|t_{\perp}|/2$, а оси симметрии — в направлении, образующем с трансляцией t_{\perp} угол, дополняющий угол поворота оси α до 90° (на долю t_{\perp} , равную $\overline{t}_{\perp}/2\sin \alpha/2$). Трансляцию, наклонную к элементу симметрии, принято раскладывать при этом анализе на параллельную и перпендикулярную ему компоненту.

Оперируя этими общими правилами, можно сложить любой элемент симметрии с любой трансляцией. Если элемент симметрии разложим на более простые, то каждый из компонентов составного элемента симметрии взаимодействует с трансляцией самостоятельно. Если компонент не целой трансляции содержится в элементе симметрии и в суммируемой с ним трансляции, то качество производного элемента симметрии может изменяться, так как оба компонента трансляции геометрически суммируются.

Рассмотрим расщепление класса симметрии на пространственные группы, познакомившись сначала с теоремами сложения плоскости с некомпланарной с ней трансляцией.

Теорема I. Сумма плоскости зеркального отражения и перпендикулярной к ней трансляции есть плоскость симметрии, параллельная данной и отстоящая от нее на половину трансляции в сторону последней (рис. 2.11, *a*).

В самом деле, наличие трансляции t переносит плоскость m в положение m', а для того, чтобы в ячейке существовала симметрия трансляции, необходимо, чтобы точка K повторялась в k, что возможно только в том случае, если, кроме плоскостей симметрии m и m', в ячейке будет присутствовать m'', параллельная m и отстоящая от нее на расстояние t/2.

Теорема II. Сумма плоскости зеркального отражения и наклонной к ней трансляции t_n есть плоскость скользящего отражения a, b, c, n или d, параллельная данной и отстоящая на нее на половину проекции t_a на нормаль к заданной плоскости (рис. 2.11, б). Разложение на t_a и t_b приводит к теореме I, а наличие t_a делает полученную плоскость симметрии плоскостью скользящего отражения.



Рис. 2.11. Суммы плоскости симметрии и некомпланарной ей трансляции: .a — трансляция, нормальная плоскости симметрии; б—трансляция наклонна плоскости симметрии





Рис. 2.12. Пространственные группы планального класса моноклинной системы и положение правильных систем точек общего положения

Рассмотрим классы симметрии моноклинной сингонии, требующей наличия одной оси второго порядка. В соответствии с таблицей могут существовать следующие классы симметрии:

монопланальный, ѓде задано m(m=2);моноаксиальный, где задано 2;

монопланаксиальный, где задано $2+\overline{1}$, т. е. 2/m.

Проследим за расщеплением монопланального класса на монопланальные пространственные группы. Порождающий элемент симметрии класса — зеркальная плоскость симметрии m. Моноклинной симметрии соответствуют две системы трансляций (две трансляционные решетки Бравэ): примитивная P с базисом xyz и базоцентрированная C с базисом xyz, x + (1/2)y + (1/2)z.

Пусть трансляционная решетка примитивна, тогда по теореме I суммарная плоскость в решетке проходит на растоянии t/2. Она может быть плоскостью a, b, c, d, m, n.

Если плоскость m, то группа Pm (см. рис. 2.12, a). Суммарная плоскость не может быть ни плоскостью d, так как ее трансляция 1/4(b+c), что осуществимо только в F ячейках, ни плоскостью b, так как ее трансляция b/2 не лежит в заданном направлении, совпадающем с a. Плоскости c, a и n с трансляциями c/2, a/2, 1/2(a+c)существовать в данных условиях могут, возникновение их равновероятно, но любую из этих трансляций можно считать осевой трансляцией c, изменив положение пучка трансляций. Все эти варианты равнозначны, их принято описывать как пространственную группу Pc (рис. 2.12, δ).

Пусть трансляционная решетка базоцентрирована, ее отличие от примитивной состоит в наличии, кроме осевой трансляции, еще и диагональной с шагом в половину диагонали основания. Тогда по теореме II наличие диагональной трансляции в группе Pm приведет к возникновению дополнительной плоскости симметрии, расположенной на одной четверти осевой трансляции (см. рис. 2.12, в); полученная группа запишется как Cm. Добавляя диагональную трансляцию к группе Pc, следует учесть, что исходной плоскостью симметрии является c. Складывая ее трансляцию c/2 с новой трансляцией a/2, получим 1/2(a+c), т. е. плоскость n. Полученная группа запишется как Cc (рис. 2.12, c).

Итого в классе т имеются четыре пространственные

группы: *Рт, Рс, Ст, Сс.* Более симметричные классы расщепляются на большее число групп.

Описывают пространственные группы, указывая тип ячейки Бравэ и элементы симметрии, располагающиеся вдоль трансляционных направлений. Плоскость симметрии при этом приписывают направлению, перпендикулярному ей. Главными трансляционными направлениями считают содержащие или могущие содержать оси симметрии или нормали к плоскостям симметрии, поэтому в триклинной сингонии запись главных направлений не производят. Главными трансляционными направлениями в сингониях считают:

В	моноклинной	$ar{b}$	[010];
В	ромбической	\overline{c} , \overline{b} , \overline{a}	[001], [010], [100];
В	ромбоэдрической	$\overline{c}, \overline{b}, \overline{a}-\overline{b}$	[001], [010], [110];
В	тетрагональной	$\overline{c}, \overline{b}, \overline{a} - \overline{b}$	[0 01], [010], [110]
В	гексагональной	$\overline{c}, \overline{b}, \overline{a} - \overline{b}$	[001], [010], [1Ī0]
В	кубической	$\overline{c}, \overline{a} + \overline{b} + \overline{c}, \overline{a} - \overline{b}$	[001], [111], [1Ī0]

Если в направлении трансляции располагается ось симметрии, а перпендикулярно к ней плоскость симметрии, то символ записывают дробью, в числителе которой ставят ось, а в знаменателе плоскость. Если в записываемом направлении не лежит никакого элемента симметрии, то в записи ставят 1. Из примеров записи (табл. 2.3) видно, что систему трансляций обозначают первым символом, а кристаллическую систему — вторым, дающим главную ось. Кубическую систему распознают по наличию оси 3 в третьем символе.

таолица 2.3. примеры записи пространственных гр.	я записи пространственных гр	за	примеры	2.3.	элица	I a ·
--	------------------------------	----	---------	------	-------	-------

	Простра	Пространственная группа				
Структура	краткий символ	полный символ	симметрии, (краткий символ)			
Си, NaCl, CaF ₂ C ZnS (сфалерит) TiO ₂ (рутил) TiO ₂ (анатаз) Mg	$ \begin{array}{c} Fm3m\\ Fd3m\\ F\overline{4}3m\\ P4/mnm\\ I4/amd\\ P6_3/mmc\\ \end{array} $	F4/m32/m $F4_1/d32/m$ $F\overline{4}3m$ $P4_2/m2_1/n2/m$ $I 4_1/a2m/2d$ $P6_3/m2m2/c$	m3m m3m 43m 4/mmm 4/mmm 6/mmm			

В кратком символе группы указываются основные элементы симметрии, в полном — основные и производные от них. Поскольку симметрия пространственной группы отличается от симметрии класса наличнем элементов симметрии с трансляцией, то символ класса симметрии может быть получен подстановкой зеркальных плоскостей симметрии и поворотных осей вместо плоско-



Рис. 2.13. Планы структур каменной соли, алмаза и сфалерита

стей скользящего отражения и винтовых осей. Символ трансляционной решетки Бравэ при этом опускается как связанный также с трансляцией. Выше приведены, помимо символов пространственных групп, также и символы классов симметрии. Пространственная группа описывает симметрические преобразования, которым должны подчиняться элементы структуры, находящиеся в данной ячейке, поэтому она зависит как от положения элемента структуры в ячейке, так и от качества элемента структуры (т. е. его химической природы), занимающего определенное положение. Влияние положения можно иллюстрировать сопоставлением структур каменной соли, алмаза и сфалерита. Как видно на рис. 2.13, появление элементов структуры в точках 1/4—3/4 преобразует плоскости *m* и *a* в плоскости *d*, а изменение качества элементов структуры в точках 1/4-3/4 приводит к исчезновению плоскостей симметрии в координатном направлении. Возникновение узла в 1/4 преобразует ось 21 в точке l в ось 4_2 , а изменение его качества преобразует ось 4_2 (винтовую) в инверсионную ось $\overline{4}$ и переносит ее в центр. Поэтому с каждой пространственной группой в силу свойственной только ей комбинации элементов симметрии связаны определенные системы точек.

По своему положению точки в элементарной ячейке могут быть расположены различно относительно элементов симметрии. Они занимают общее положение, если лежат вне элементов симметрии, и частное, если лежат в каком-либо элементе симметрии. В последнем случае элемент симметрии, с которым они совпадают, на них не действует, и от его реализации точка не переходит в новое положение - она многократно совпадает со своим первоначальным положением. Поэтому в ячейке различают точки по их кратности. Кратные точки заняты идентичными элементами структуры. Кратностью точки называют число ее положений, занимаемых в процессе реализации всех элементов симметрии, воздействующих на точку. Естественно, что кратность точки зависит от числа ее степеней свободы. Случайно расположенная точка имеет три степени свободы: лежащая в т — две степени. в L -одну и в L/m -нуль.

Так, правильные системы точек, не противоречащих симметрии выведенных нами монопланальных пространственных групп, составляют: хуг; хуг (2) две точки общего положения; x0z (1); x(1/2)z (1) одну точку частного положения, лежащую в плоскости зеркальной симметрии *m* (для группы Pm); xyz; xyz+1/2 (2) две точки общего положения, связанные трансляцией с/2 плоскости с (в этом случае частное положение не сокращает числа точек, так как точка, лежащая в плоскости скользящего отражения, не совпадает со своей симметричной точкой, а отстоит от нее на величину с/2) (для группы Pc); xyz; (1/2) + x, (1/2) + y, z; \overline{xyz} ; (1/2) + x; (1/2) - y, z (4). Четыре точки общего положения, связанные попарно базисом 000; 1/2 1/2 0, поскольку ячейка Бравэ базоцентрированная; две точки частного положения, связанные базисом 000; 1/2 1/2 0 - x0z; (1/2) + x(1/2)z(2)для группы Cm; xyz; xyz+1/2; (1/2)+x, (1/2)+yz; x+1/2, (1/2)-y, z+1/2—четыре точки общего положения, связанные с базисом С (для группы Сс). Частное положение отсутствует, так же как и у группы Рс. Правильные системы точек заполняются элементами структуры одного сорта и полностью.

План пространственной группы и координаты возможных правильных систем точек могут быть восста-

-62

новлены из символа пространственной группы. Так, символ *P4mm* означает, что система трансляций примитивна, главная ось 4, т. е. кристаллическая система, тетрагональна и, следовательно, две генерирующие плоскости пересекаются под углом 45° (рис. 2.14, *a*). Ось 4 требу-



Рис. 2.14. Развитие плана пространственной группы *Р4mm* по международному символу группы:

а – генерирующие элементы симметрии и петля трансляций группы; 6 -суммы оси 4 и генерирующих плоскостей симметрии (трансляционный перенос плоскостей [100]); 8 -суммы плоскостей [100] с нормальными к ним трансляциями a и \overline{s} ; e -суммы генерирующих и производных взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии [100]; $\partial -$ трансляционный перенос оси f(сумма трансляций и оси 4); e -возникновение плоскостей скользящего отражения как суммы плоскостей симметрии [100] и наклонных к ним трансляций a и \overline{s}

ет пересечения в ней четырех плоскостей симметрии (теорема 4) (рис. 2.14, δ). Трансляции \overline{a} и \overline{b} порождает параллельные исходным плоскости симметрии на расстоянии $\overline{a}/2$ и $\overline{b}/2$ (теорема I) (рис. 2.14, s), их пересечение исходными плоскостями порождает оси 2, поскольку пересечение происходит под прямым углом (теорема I) (рис. 2.14, z). Трансляции \overline{a} и \overline{b} переносят ось 4 во все вертикальные ребра решетки, а также в центр (рис. 2.14, ∂); наконец, поскольку трансляции a и b к генерирующей плоскости m_2 наклонны, то возникают (по теореме II) и плоскости скользящего отражения (рис. 2.14, e). Правильные системы точек общего и частного положений группы *Р4mm* приведены на рис. 2.15 вместе с их кратностью и положением на плане пространственной группы.



Рис. 2.15. Пространственная группа Р4тт:

а — координаты правильных систем точек, их кратность и положение; б расположение правильной системы точек 8 (g) — системы общего положения на плане группы; в — план элементов симметрии пространственной группы с указанием положения правильных систем точек общего и частного положения

С каждой пространственной группой оказываются связанными в силу определенной симметрии решетки вполне определенные координаты базиса при той или иной кратности точки. Координаты систем точек приведены в интернациональных таблицах для определения кристаллических структур: «International tables for determination of crystal structures», 3 v. Cambridge. Interscience. 1953, а также в книге Г. Б. Бокия «Кристаллохимия» вместе с полным анализом каждой пространственной группы. Поскольку правильная система точек может быть занята только частицами одного сорта, в данной пространственной группе могут кристаллизоваться только такие химические соединения, атомные доли которых в соединении пропорциональны кратности положения точек, занятых соответствующими элементами структуры в ячейке. Для истинно бинарных соединений, т. е. соединений, занимающих две правильные системы точек, такими допустимыми формулами являются: AB; AB_2 ; AB_3 ; AB_4 ; AB_6 ; AB_8 ; A_2B_3 ; A_3B_4 ; A_3B_8 .

Элементом структуры может быть нон, атом, молекула, радикал; последний может состоять из химически одинаковых, но кристаллографически разных атомов. а также из химически разных атомов. Таким образом, пространственная группа, связывая с пространством последовательность - элементов некоторую кристалла симметрии и их сочетание, фиксирует правильные системы точек, а эти последние в свою очередь определяют возможные базисы копкретных структур. Соотношение же кратностей правильных систем точек или соотношение сумм их кратностей (если химически однотипные частицы занимают одновременно несколько правильных формулы консистем точек) дает стехиометрические кретных структур. Поэтому роль пространственных групп в структурном анализе чрезвычайно велика и кажначинается с дое определение неизвестной структуры пространственной нее возможной для определения группы.

2.3. Групповые представления кристаллографии и правильные системы точек.

Рассмотрим математику пространства кристалла для того, чтобы понять логику существования конечного числа пучков элементов симметрии, порождающих конечное и малое число правилыных систем точек общего и частного положений. Назовем оператором точечной группы действие, которое может быть произведено над одномерной, двумерной или трехмерной кристаллографическими системами точек без нарушения их симметрии. В таком случае операторы кристаллографического пространства должны при повторении операции симметрии конечное (и малое) число раз вернуть пространство к первоначальному положению, составив циклическую, замкнутую группу операций (рис. 2.16 и 2.17). Число операций, необходимых для составления замкнутой группы, будет называться порядком группы. Так, порядок группы *m* есть два, порядок группы 4 — четыре. Если группа содержит плоскость симметрии, то оператор *m*, параллельный сй или с ней совпадающий, на нее не действует: группа становится конечной, замкнутой, ее симметрия от воздействия оператора m не изменяется, возникает точечная группа m второго порядка или соответственно точечная группа 4 четвертого порядка. Точки, связываемые оператором в точечную группу, имеют координаты, взаимосвязанные действием оператора. Так, оператор m_x требует, чтобы координатам xyz соответствовали координаты xyz; оператор 4_z требует наличия в группе четырех эквивллентных точек xyz; yzz; xyz; yzz. Для развития экономной системы



Рис. 2.16. Действие оператора на ячейку: *a* — оператор *m* порядка 2; *б* — оператор *m* в ячейке точечной группы *m*



Рис. 2.17. Действие оператора на ячейку: а — оператор 4 порядка 4; б — оператор 4 в ячейке точечной группы 4

записи эквивалентных точек можно воспользоваться уравнениями замены координатных осей:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}' &= a_{11}\mathbf{x} + a_{12}\mathbf{y} + a_{13}\mathbf{z} \\ \mathbf{y}' &= a_{21}\mathbf{x} + a_{22}\mathbf{y} + a_{23}\mathbf{z} \\ \mathbf{z}' &= a_{31}\mathbf{x} + a_{32}\mathbf{y} + a_{33}\mathbf{z}, \\ \text{где } a_{11} &= \partial \mathbf{x}'/\partial \mathbf{x}; \ a_{12} &= \partial \mathbf{x}'/\partial \mathbf{y}; \ a_{13} &= \partial \mathbf{x}'/\partial \mathbf{z}; \\ a_{21} &= \partial \mathbf{y}'/\partial \mathbf{x}; \ a_{22} &= \partial \mathbf{y}'/\partial \mathbf{y}; \ a_{23} &= \partial \mathbf{y}'/\partial \mathbf{z}; \\ a_{31} &= \partial \mathbf{z}'/\partial \mathbf{x}; \ a_{32} &= \partial \mathbf{z}'/\partial \mathbf{y}, \end{aligned}$$

66

Для оператора m_x значения коэффициентов a_{ik} , как видно на рис. 2.18, a, составляют:

$$a_{11} = \partial x' / \partial x = \cos \varphi_{11} = \cos 0^{\circ} = 1;$$

$$a_{12} = \partial x' / \partial y = \cos \varphi_{12} = \cos 90^{\circ} = 0;$$

$$a_{13} = \partial x' / \partial z = \cos \varphi_{13} = \cos 90^{\circ} = 0;$$

$$a_{21} = \partial y' / \partial x = \cos \varphi_{21} = \cos 90^{\circ} = 0;$$

$$a_{22} = \partial y' / \partial y = \cos \varphi_{22} = \cos 180^{\circ} = -1;$$





Рис. 2.18. Действие оператора на оси координат: a — оператор m; 6 — оператор 4

 $\begin{aligned} a_{23} &= \partial y'/\partial z = \cos \varphi_{23} = \cos 90^\circ = 0; \\ a_{31} &= \partial z'/\partial x = \cos \varphi_{31} = \cos 90^\circ = 0; \\ a_{32} &= \partial z'/\partial y = \cos \varphi_{32} = \cos 90^\circ = 0; \\ a_{33} &= \partial z'/\partial z = \cos \varphi_{33} = \cos 0^\circ = 1. \end{aligned}$

Уравнения замены осей записывают следующим образом:

$$x' = 1x + 0y + 0z = x;$$

 $y' = 0x + (-1) y + 0z = -y;$
 $z' = 0x + 0y + 1z = z,$
что в матричной форме примет вид $\vec{m_x} \begin{vmatrix} 100 \\ 0\bar{1}0 \\ 001 \end{vmatrix}$

Коэффициенты ϕ_{ih} для оператора 4_z , в соответствии с рис. 2.18, δ , составят следующий квадрат:

k	1	2	3
1	90°	180°	9 0°
2	0°	9 0°	90°
3	9 0°	9 0°	0°

010

Соответствующая матрица оператора примет вид 4_z 100, отку-

да координаты второй из точек группы 4_z , если координаты первой xyz, составят x'=-y; y'=x; z'=z. Два или несколько последовательно осуществленных воздействия оператора на систему выразятся в возникновении новой матрицы связи координат, представляющей произведение двух или соответственно нескольких матриц единичного воздействия оператора. Число узлов, соответствующих точечной группе (порядок группы), при правильной записи оператора найдется из числа матриц единичного воздействия оператора, которые следует перемножить до получения матрицы идентичности, знаменующей возврат системы к первоначальному состоянию, при котором $x_n = x_1$; $y_n = y_1$; $z_n = z_1$. Эта матрица запишется в виде

 $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$

Принимая во внимание, что компоненты матрицы, представляющей произведение двух данных матриц, есть сумма почленных произведений соответствующих строк одной из матриц на столбцы другой, можно видеть, что матрица m_x , умноженная сама на себя, дает матрицу идентичности

$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	=	$ \begin{array}{c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} $	•
--	--	---	--	---

Поэтому порядок матрицы m_x действительно равен двум. Что же касается матрицы 4_z , то первое умножение (первое действие оператора 4_z), как уже записывалось выше, дает

произведение приводит к искомой матрице идентичности

 $\left| \begin{array}{c} 0 & 1 & 0 \\ \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right| \cdot \left| \begin{array}{c} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right|,$

так что порядок оператора 4_z составляет четыре, как это и следовало ожидать из существа оси четвертого порядка.

Вопрос о порядке оси, столь важный для кристаллографов, решается в групповом представлении как обратный изложенному, т. е. как вопрос о том, сколько и каких корней какого порядка имеет

квадратная матрица идентичности трехмерного

100 010, двумер-001

ного 101 и одномерного 11 пространств.

Если всякое число представить как $z = re^{i\vartheta} = r(\cos \vartheta + i \sin \vartheta)$, то любую его степень можно представить как $z^{m} = r^{m}e^{im\vartheta} = r^{m}(\cos m\vartheta + i \sin m\vartheta)$, а любой корень как $z^{1/m} = r^{1/m} \{\cos[(\vartheta + 2\pi k)/m]\}$.

В кристаллографическом пространстве т есть целое число — порядок оператора, а k -- тоже целое число, меньшее m. В таком случае корни матрицы идентичности могут быть записаны как Sma= $=1^{1/m}=\cos(0+2\pi k)/m+i\sin(0+2\pi k)/m$ для любых целых *m* и *k*. Нетравиальными будут такие корни, для которых *m* и k не имеют общего множителя. Число нетривиальных корней матриц идентичности определит мерность пространства, в котором соответствующие операторы порядка т могут существовать. Так, в одномерном пространстве возможен корень -1, т.е. оказывается возможной плоссимметрии в двумерном пространстве — корни exp 2πi/3, кость $\exp - 2\pi i/3$ (3); i, -i, (4); $\exp 2\pi i/6, \exp - 2\pi i/6$ (6). Tpexmephoe npoстранство не выявляет собственных операторов, отличных от операторов двумерного и одномерного пространств, довольствуясь переходящими к нему от одномерного и двумерного пространств операторами *m*, 3, 4, 6 и их произведениями. Корни вида $\exp 2\pi i/5$, (5), $\exp 2\pi i/8$, (8), $\exp 2\pi i/10$, (10), $\exp 2\pi i/12$ (12) возникают лишь в четырехмерном пространстве, операторы 7 или 9-в шестимерном пространстве, а операторы 11- в десятимерном пространстве. Корень соответствующий чистой трансляции 1, (1) возможен в пространстве любой мерности.

Операторы 2, $\overline{3}$, $\overline{4}$, $\overline{6}$, $\overline{1}$ в трехмерное пространство из двумерного перейти не могут, ибо в двумерном пространстве не первичны. В трехмерном пространстве их считают составными операторами, отвечающими совокупному действию двух или более других переходных операторов. Они могут быть представлены как составные операторы и в двумерном пространстве, но не все, поскольку в двумерном пространстве понятия центра инверсии и оси 2 совпадают, поэтому понятия осей $\overline{3}$, $\overline{4}$, $\overline{6}$ отсутствуют. Для записи матриц операторов трехмерного пространства, переходящих в него из двумерного, можно воспользоваться матрицами второго порядка. Составим матрицы операторов 6 и 4. Нетривиальные корни оператора 6 составляют ехр $2\pi i/6$ и ехр- $2\pi i/6$. Характеристическое уравнение матрицы позволяет определить ее элементы (с точностью до постоянного множителя) из единичных корней матрицы в виде

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - \lambda (a_{11} + a_{22}) + a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = \\ = (\lambda - \omega_1) (\lambda - \omega_2).$$

Что же касается элементов матрицы оператора 6, то из сравнения матрицы с ее алгебраическим дополнением, принимая во внимание, что элементы последнего должны быть почленно равны элементам матрины, можно видеть, что, поскольку

$$\left\| a_{ij} \right\| = \left\| \begin{array}{c} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{array} \right\| \, \mathrm{M} \, \|| \, Aij \, \|_{c} = \left\| \begin{array}{c} a_{22} - a_{21} \\ a_{12} - a_{11} \end{array} \right\|,$$

то $a_{11} = a_{22}$ и $a_{12} = -a_{21}$.

то $a_{11} = a_{22}$ и $a_{12} = -a_{21}$. В этом случае характеристическое уравнение можно записать в виде $\lambda^2 - 2\lambda_{11} + a_{11}^2 - a_{12}^2 = \lambda^2 - \lambda(\omega_1 - \omega_2) + \omega_1\omega_2$. Последнее справедливо, если $2a_{11} = \omega_1 + \omega_2$ и $a_{11}^2 - a_{12}^2 = \omega_1\omega_2$. Отсюда $a_{11} = a_{22} = 1/2$ и $-a_{21} = a_{12} = (1/2)\sqrt{3}$. Окончательно матрица оператора 6 в ортогональном пространстве составит

$$1/2 \begin{vmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 1 \end{vmatrix}$$

0 1 , если Аналогично матрица оператора 4 будет иметь вид в качестве корней будут поставлены нетривиальные значения $\omega_1 = i$ и $\omega_2 = -i$. Соответственно для оператора <u>3 под</u>становкой его корней

 $\exp 2\pi i/3$ и $\exp -2\pi i/3$ получим $1/2 \begin{vmatrix} 1 & \overline{V3} \\ V\overline{3} & \overline{1} \end{vmatrix}$. Последнее выраже-

ние может быть получено из квадрата матрицы 6→3=6². Матрица оператора 4 получена в ортогональном виде, который совпадает с кристаллографическим представлением этого оператора. Для приведения матриц операторов 3 и 6 к гексагональным осям следует воспользоваться матричным представлением изменений осей и, учи-

тывая, что $||b_{ij}|| \equiv \begin{vmatrix} 1 & 1/\sqrt{3} \\ 0 & 2/\sqrt{3} \end{vmatrix}$, построить обратную матрицу $||b_{ij}||^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & 1/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 \end{vmatrix}$ и получить для матрицы оператора 6 вы-

ражение

$$6 \to \left\| \begin{array}{c} 1 & 1/\sqrt{3} \\ 0 & 2/\sqrt{3} \end{array} \right\| \cdot \left\| \begin{array}{c} 1/2 & \overline{\sqrt{3}}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{array} \right\| \cdot \left\| \begin{array}{c} 1 & \overline{1}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{c} \overline{1} & \overline{1} \\ 1 & 0 \end{array} \right\|.$$

Оператор 3 в положении всртикальной оси запишется из подобных же выкладок как $3 \to \left\| \frac{0}{1} \frac{1}{1} \right\|$. Подставив точку *хуг* в этот оператор, можно получить всю правильную систему точек, связанную с оператором 3, т. е. xyz; y, x-y, z; y-x, \overline{x} , z; систему, запись которой из геометрических соображений мало наглядна.

Окончательно перечень переходных операторов составит для трехмерного пространства



Рис. 2.19. Образы умножения операторов:
$$a - \overline{4}_2 = 4_{2m \perp 2}$$
; $6 - \overline{i} = 2_{2m \perp 2} = m_{\perp x} m_{\perp y} m_{\perp z}$; $6 - 2_2 = m_{\perp x} \cdot m_{\perp y}$

Как можно видеть, среди этих операторов отсутствуют инверсионные операторы \overline{I} , \overline{J} , \overline{J} , \overline{d} , \overline{b} и оператор поворота на 180°, т. е. ось 2. Эти операторы являются производными, из двумерного в трехмерное пространство не переходящими и могут быть получены из произведения двух или трех транзитивных операторов:

$$\begin{split} \bar{4}_{z} &= 4_{z} + m_{\perp z} : \left\| \begin{matrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\| \cdot \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{matrix} \right\| (\text{puc. } 2.19, a); \\ 2_{z} &= m_{\perp x} + m_{\perp y} : \left\| \begin{matrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\| \cdot \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\| (\text{puc. } 2.19, b); \\ \bar{I} &= m_{\perp x} + m_{\perp y} + m_{\perp z} \\ \left\| \begin{matrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\| \cdot \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\| \cdot \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\| = \\ &= \left\| \begin{matrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{matrix} \right\| (\text{puc. } 2.19, b). \end{split}$$

	Операторы т	$m_{\perp z} = \overline{2}_{z} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{bmatrix}$	$m_{\perp y} = \bar{z}_{y} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$m_{\perp x} = \overline{2}_{x} \begin{bmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$m_{\perp xy} = \bar{z}_{xy} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$m_{\perp xxy} = \bar{z}_{xxy} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
	Оператор ин- версии	$\begin{bmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{bmatrix}$				
a	Операторы 6	$6_{\mathbf{Z}} \begin{bmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\delta_{\mathbf{z}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \overline{1} & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$			
юго континуум	Oneparopы 4	$4_{\mathbf{Z}} \begin{bmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\vec{4}_{\mathbf{z}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$			
иетрии трехмерн	Операторы 3	$\boldsymbol{\beta}_{\boldsymbol{z}} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\bar{1}} & \boldsymbol{\bar{1}} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{1} & \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} & \boldsymbol{1} \end{bmatrix}$	$\vec{\boldsymbol{\beta}}_{\boldsymbol{z}} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$3_{xyz} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\tilde{J}_{xyz} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	
Операторы сими	Операторы 2		$\begin{array}{c} 2_{\mathbf{z}} \begin{bmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{array}{cccc} 2xy & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$2_{xxy} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{bmatrix}$
Таблица 2.4.	Оператор иден- тичности	I [1 0 0] 0 1 0] 0 0 1]				
Операторы трехмерного континуума пространства кристалла приведены в табл. 2.4. Располагая матрицами этих операторов, точечные группы можно представить соответственно в виде серии последовательно реализуемых независимых операторов симметрии, действующих в главных направлениях кристалла. (Независимым оператором считается тот, который сам по себе не есть произведение двух других операторов рассматриваемой группы). Так, в точечной группе 222 третья ось 2 есть производный элемент симметрии, поэтому система точек задается серией из двух матриц 2 и 2, а не трех, в то время как в группе *mmm* независимы все три плоскости (а производны в соответствии с полным символом точечной группы 2/*m* 2/*m* 2/*m* все три оси 2) и система точек задается в виде

$$m_{\perp x}; \ m_{\perp y}; \ m_{\perp z} - \left\| \begin{matrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right|; \ \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right|; \ \left\| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{matrix} \right|.$$

Кратность точки общего положения определяется произведением кратностей действующих в точечной группе операторов, а координаты правильной системы точек — подстановкой координат во все генерирующие операторы последовательно. Так, для точечной группы $\overline{42m}$ кратность точки общего положения составит $4 \cdot 2 = 8$ (m производный элемент симметрии), а правильная система точек общего положения получится из последовательного вычисления координат, связанных оператором $\overline{4}$ $\begin{vmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{vmatrix}$ и оператором 2_{xz} $\begin{vmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{vmatrix}$

||00 0 1 || ||00 1 || Правильные системы точек записывают начиная с частных систем наименьшей кратности, причем обозначают соответствующей кратностью и порядковой, курсивной, строчной, латинской буквой.

Все правильные системы точек группы 42m запишутся с их кратностью в следующем порядке:

1: (a) 0 0 0. (b) 1/2 1/2 1/2. (c) 0 0 1/2. (d) 1/2 1/2 0. 2: (e) 1/2 0 0; 0 1/2 0. (f) 1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2. (g) 0 0 z; 0 0 \overline{z} . (h) 1/2 1/2 z; 1/2 1/2 \overline{z} . 4: (i) x 0 0; \overline{x} 0 0; 0 x 0; 0 \overline{x} 0. (j) x 1/2 1/2; \overline{x} 1/2 1/2; 1/2 x 1/2; 1/2 \overline{x} 1/2. (k) x 0 1/2; \overline{x} 0 1/2; 0 x 1/2; 0 \overline{x} 1/2. (l) x 1/2 0; \overline{x} 1/2 0; 1/2 x 0; 1/2 \overline{x} 0. (m) 0 1/2 z; 1/2 0 \overline{z} ; 0 1/2 z; 1/2 0 \overline{z} . (n) xxz; $\overline{x}\overline{xz}$; $\overline{xx}\overline{z}$; $\overline{xx}\overline{z}$. 8: (0) xyz; $\overline{x}\overline{yz}$; \overline{xyz} ; \overline{xyz} ; yzz; \overline{yxz} ; \overline{yxz} ; \overline{yxz} .

73

Матрицы генерирующих операторов точечных групп для различных систем представлены ниже:

	Группа	Матрицы генераторов
1 риклинная		1 0 0
	1	
	7	$\begin{vmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{vmatrix}$
Моноклинная		
	2	$ \left \begin{array}{cccccccccc} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array}\right $
	m	$\left \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array}\right $
		$ \left\ \begin{array}{ccc} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\ + \left\ \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{array} \right\ $
Ромбичсская		
	222	$ \left \begin{array}{ccc} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right + \left \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right $
	mm2	$ \left \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right + \left \begin{array}{ccc} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right $
	mmm	$ \left \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right + \left \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right + \left \begin{array}{ccc} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right $
Тетрагональн	ая	
	4	$ \begin{bmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} $
	 4	$ \left \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 0 \\ \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array}\right $
	422	$\left \begin{smallmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{smallmatrix}\right + \left \begin{smallmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{smallmatrix}\right $

4/m	$ \left\ \begin{array}{ccc} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\ + \left\ \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right\ $
4 mm	$\left \begin{array}{cccc} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array}\right + \left \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array}\right $
	$ \left \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right \rightarrow \left \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right $
4/ <i>mmm</i>	$ \left \begin{array}{c} 0 \ \overline{1} \ 0 \\ 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right + \left \begin{array}{c} 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ \overline{1} \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right + \left \begin{array}{c} 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ \overline{1} \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right + \left \begin{array}{c} 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 1 \ 0 \\ 0 \ 0 \ \overline{1} \end{array} \right $
Тригональная	
3	$ \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} $
3	$ \left \begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$
32	$ \left\ \begin{array}{ccc} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\ + \left\ \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{array} \right\ $
3m	$ \left\ \begin{bmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \left\ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \right\ $
Īm	$ \left \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right + \left \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right $
Гексагональная	
6	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\overline{6}$	$\left \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ \overline{1} & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array}\right $
<u>6</u> 2m	$ \left\ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ \overline{1} & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right\ + \left\ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right\ $
622	$ \left\ \begin{array}{ccc} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right\ + \left\ \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right\ $

•

~

75

6/ <i>m</i>	$ \left \begin{smallmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{smallmatrix} \right + \left \begin{smallmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{smallmatrix} \right $
6mn	$ \left \begin{array}{ccc} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right + \left \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right $
6 <i> mmm</i>	$ \left\ \begin{array}{c} 0 \ \overline{1} \ 0 \\ 1 \ 1 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right\ + \left\ \begin{array}{c} 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 1 \ 0 \\ 0 \ 0 \ \overline{1} \end{array} \right\ + \left\ \begin{array}{c} 0 \ 1 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ \overline{1} \end{array} \right\ + \left\ \begin{array}{c} 0 \ 1 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right\ $
23	$ \left \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \left \begin{bmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \right $
432	$ \begin{vmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} $
m3	$ \left\ \begin{smallmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right\ + \left\ \begin{smallmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{smallmatrix} \right\ + \left\ \begin{smallmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{smallmatrix} \right\ $
4 3m	$ \left\ \begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ \overline{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{array} \right\ + \left\ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right\ $
m3m	$ \left\ \begin{matrix} 0 \ \overline{1} \ 0 \\ 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{matrix} \right\ + \left\ \begin{matrix} 0 \ 0 \ 1 \\ 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 1 \ 0 \end{matrix} \right\ + \left\ \begin{matrix} \overline{1} \ 0 \ 0 \\ 0 \ \overline{1} \ 0 \\ 0 \ 0 \ \overline{1} \end{matrix} \right\ $

Пространственная группа генерируется независимыми операторами сходственной точечной группы, компонентами трансляции действующих операторов и группой трансляций Бравэ. В соответствии с этим правильные системы точек общего положения, свойственные пространственной группе, получаются как правильные системы точек сходственной точечной группы, координаты которых почленно сложены с суммой компонентов трансляции этих операторов, а результат суммирован с группой Бравэ. При записи суммарных компонент трансляций, свойственных тем или иным операторам, необходимо учитывать, что выбор начала координат влияет на трансляционные компоненты. Только в группах, сохраняющих пучок закрытых элементов симметрии, пересекающихся в одной точке, которая выбрана за начало координат (в так называемых симморфных группах), система точек определяется только природой оператора. Если сумма косых трансляций и открытых элементов симметрии смещает различные составляющие пучка операторов точечной группы в разном направлении на разные расстояния, то группа считается несимморфной и начало координат выбирают в стороне от действующих операторов (или некоторых из них) в точке максимальной симметрии, оцениваемой всличиной симметрии, т. с. разностью кратностей

³⁵ 76

Кубическая

точек общего положения и того положения, величину симметрии которого определяют. Несимморфные группы подразделяют на гемисиммфорные, пучок осей которых совпадает с осевым пучком точечной группы, и асимморфные, не сохранившие ни осевого, ни плоскостного соответствия со сходственной точечной группой. Из 230 пространственных групп 74 симморфны, 54 гемисимморфны и 103 асимморфны.

Правильные системы точек симморфных групп определяют только из операторов сходственных точечных групп, а размножают трансляционной группой Бравэ. Компоненты трансляции их опера-1 торов являются нулевыми. Так, правильную систему точек группы 14 (рис. 2.20, а) определяют как систему, удовлетворяющую оператору 10 1 0 11

 $\vec{4}_{z} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{vmatrix} xyz; \quad y\overline{x} \ \overline{z}; \quad \overline{x} \ \overline{y}z; \quad \overline{y}x \ \overline{z}, \quad u \text{ размноженную базисом } I$

 $(0\ 0\ 0;\ 1/2\ 1/2\ 1/2)$ до получения системы точек 8: $(g)\ xyz;\ x\overline{yz};\ \overline{xyz};$ $\overline{yxz};\ 1/2+x\ 1/2+y\ 1/2+z;\ 1/2-x\ 1/2-z;\ 1/2-x\ 1/2-y$ $1/2+z;\ 1/2-y\ 1/2+x\ 1/2-z.$

Правильные системы точек гемисимморфных групп определяют из операторов сходственных точечных групп, компонентов трансляции, связанных с ними и группой Бравэ. Так, правильную систему точек группы R3c (в гексагональной установке) (рис. 2.20, б) определяют оператором 3_z и бисекторным оператором m с компонентой трансляции $c(0\ 0\ 1/2)$. Эта система должна быть размножена группой Бравэ ромбоэдра

$$\begin{array}{c} (0 \ 0 \ 0, \ 1/3 \ 2/3 \ 1/3, \ 2/3 \ 1/3 \ 2/3) + \\ + \left\| \begin{array}{c} \overline{1} \ \overline{1} \ 0 \\ 1 \ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ \overline{1} \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ \overline{1} \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{array} \right\| + \left\| \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1/2$$

Точки оператора 3_z дадут xyz; y-x, \overline{x} , \overline{z} ; \overline{y} , $\overline{x}-y$, \overline{z} . Их отражения оператором m с трансляцией c составят: yx, 1/2+z; x, x-y, 1/2+z; y-x, y, 1/2+z. Шесть полученных точек дадут после размножения группов Бравэ ромбоэдра в гексагональной установке правильную систему точек R3c.

Правильные системы точек асимморфных групп также определяют генерирующими операторами, их компонентами трансляции и группами Бравэ, но компоненты трансляций собственно оператора суммируют с компонентами выноса оператора от начала координат. В самом деле, если оператор действует не в оси с, а на расстоянии х и у от нее, то его действие может быть описано в новой системе координат с началом в 0 - x, 0 - y, после чего вычисленную систему точек надо будет вернуть к старому началу координат. Так, для пространственной группы 141 (рис. 2.20, в) вынос оператора 41 составляет 1/4 1/4 0, а собственная компонента трансляции оператора 0 0 1/4. Тогда оператор 4 относят к точке x-1/4; y-1/4, z, получая (с учетом собственной винтовой компоненты 4_1) точки x-1/4, y-1/4, z; y-1/4, 1/4-x, z+1/4; 1/4-x, 1/4-y, z+1/2; 1/4-y, x-1/4, z+3/4.Возвращаясь к старому началу координат, получают точки хиг; у, 1/2-x, z+1/4; 1/2-x, 1/2-y, z+1/2; 1/2-y, x, z+3/4. Группа Бравэ дает еще четыре точки: x+1/2, y+1/2, +1/2; y+1/2, \bar{x} , z+3/4; \bar{xyz} ;

77

 \overline{y} , x + 1/2, z + 1/4. После приведения этой системы точек к виду с наименьшими дробными коэффициентами получают стандартную правильную систему точек пространственной группы $I4_1$: (000; 1/2 1/2 1/2 + 8: xyz; \overline{xyz} ; \overline{y} , 1/2 + x, 1/4 + z; y, 1/2 - x, 1/4 + z. Сравнивая действие оператора 4_1 и оператора 4_z , можно видеть, что сумма собственных трансляций оператора и трансляций его выноса, вы-



Рис. 2.20. Планы пространственных групп: а — симморфная группа 14; 6 — гемисимморфная группа R3c; в — асимморфная группа 14; г — асимморфная группа Pmma

раженная в простых дробях основных трансляций, составляет 0 1/2 1/4.

Для того чтобы записать правильную систему точек асимморфной пространственной группы, необходимо, следовательно, знать вынос генерирующих осевых или плоскостных операторов. Последнее можно сделать по готовому плану пространственной группы или по плану ее, построенному самостоятельно по символу пространственной группы и теоремам сложения элементов симметрии с трансляцией. В приложении 6 дан перечень пространственных групп, где наряду с генерирующими группу операторами даны суммы нецелых трансляций, определяемых выносом оператора и его собственными трансляциями. Эти суммы трансляций даны в долях единичных векторов решетки по отношению к первой точке *хуг* и дают трансляционные слагаемые второй точки после первого действия оператора. Так, для пространственной группы *Pnma* (рис. 2.20, г) в приложении указано, что группа разложима на операторы $m_{\perp c}$ с суммой трансляций 1/2 0 1/2, $m_{\perp b}$ с суммой трансляций 0 1/2 0 и $m_{\perp a}$ с суммой трансляций 1/2 1/2 1/2 1/2. Соответствующая правильная система точек общего положения окажется восьмикратной, поскольку группа Бравэ примитивна, кратность каждого генерирующего оператора 2 и общая кратность 2³=8. Первая точка *хуг* переводится оператором $\left\| 1 0 0 \right\|$

 $m_{\perp c} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \overline{1} \end{bmatrix}$ в положение *xyz*, а с учетом суммы трансляций в

положение 1/2+x, y, 1/2-z. Действие оператора $m_{\perp b} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$ с учетом суммы трансляций $0 \ 1/2 \ 0$ точку *хуг* переводит в положение x, 1/2-y, z, а точку 1/2+x, y, 1/2-z— в новое положение 1/2+x, 1/2-y, 1/2-z. Наконец, действие оператора $m_{\perp a} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$

[] 0 0 1]] с суммой трансляций 1/2 1/2 1/2 на эти четыре точки даст остальные четыре точки правильной системы точек 8(d) группы Pnma 1/2—x, 1/2+y, 1/2+z; x, y+1/2, z; xyz и 1/2—x, y, 1/2+z. Таким образом, групповые представления операторов симметрии дают возможность записать любую правильную систему точек из символов пространственной группы и компонентов нецелых трансляций операторов (приложение 6).

Глава З

УРАВНЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

3.1. Обратное пространство и обратная решетка

Пространственная решетка кристалла описывает его в трехмерном декартовом пространстве через три вектора \overline{a} , \overline{b} и \overline{c} (или три скаляра a, b и c и три осевых угла α , β и γ). Системы плоских узловых сеток (*hkl*) в этом представлении оказываются бесконечно протяженными для сколь угодно малого кристалла. Разные сетки (*hkl*) пронизывают пространство столь плотно, что детальный геометрический анализ дифракции какого-либо проникающего излучения на кристалле осложнен.

Образ пространственной решетки кристалла весьма пригоден для геометрического анализа пространства в его корпускулярном представлении, но мало пригоден для иллюстрации волновых процессов в пространстве. Введем новое сопряженное или обратное пространство и свяжем его с пространством решетки условиями $aa^* = bb^* = cc^* = 1; ab^* = ba^* = ac^* = ca^* = bc^* = cb^* = 0.$ Связь сопряженных осевых векторов будет задана выражениями

 $|a^*| = bc \sin \alpha/V$

$$\cos \alpha^* = (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / \sin \beta \sin \gamma;$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma - 2 \cos^2 \alpha \cos^2 \beta \cos^2 \gamma}.$$

Каковы основные свойства пространства; какое влияние обращенность его окажет на радиус-вектор решетки? Рассмотрим выражение (\overline{Hn}), где \overline{H}_{hkl} — радиус-вектор плоскости (hkl), а \overline{n} — единичная нормаль к плоскости (hkl). ($\overline{H}_{hkl}\overline{n}$) = qd_{hkl} , где q — целое число. Если (hkl) первая от начала координат плоскость такого положения, то ($\overline{H}_{hkl}\overline{n}$) = d_{hkl} . Радиус-вектор прямой решетки $H_{hkl} = hx + ky + lz$ переменен, известны его значения, совпадающие с координатными отрезками $H_{(hkl)_x} = \overline{OA} =$ $= \overline{a}/h; \ \overline{H}_{(hkl)_y} = \overline{OB} = \overline{b}/k; \ \overline{H}_{(hkl)_z} = \overline{OC} = \overline{c/l}$. Теперь можно записать

 $\begin{array}{ll} (\overline{H}_{\boldsymbol{x}}\,\overline{n}) = (\overline{a}\,\overline{n})/h; & hd_{hkl} = (\overline{a}\,\overline{n}); \\ (\overline{H}_{\boldsymbol{y}}\,\overline{n}) = (\overline{b}\,\overline{n})/k; & kd_{hkl} = (\overline{b}\,\overline{n}); \\ (\overline{H}_{\boldsymbol{x}}\,\overline{n}) = (\overline{c}\,\overline{n})/l; & ld_{hkl} = (\overline{c}\,\overline{n}). \end{array}$

Если умножить каждое из этих выражений на сопряженный единичный вектор обратного пространства и полученные выражения сложить, то $\overline{a^*(an)} + \overline{b^*(bn)} + c^*(\overline{cn}) = d_{hkl}(\overline{a^*h} + \overline{b^*k} + \overline{c^*l})$. Рассмотрим выражение $\overline{a^*h} + \overline{b^*k} + \overline{c^*l}$. По форме оно подобно выражению для радиус-вектора прямого пространства \overline{H}_{hkl} , но выгодно отличается от последнего тем, что не содержит скользящих координат точки и постоянно для заданных единичных векторов и индексов плоскости. Назовем $\overline{a^*h} + \overline{b^*k} + \overline{c^*l} = \overline{g}_{hkl}$ радиус-вектором обратного пространства. Поскольку $\overline{a^*(an)} + \overline{b^*(bn)} + c^*(\overline{cn}) = \overline{a(a^*n)} + \overline{b(b^*n)} + c(\overline{c^*n}) = n$, то $\overline{g}_{hkl} = n/d_{hkl}$, откуда $|g_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ и $g_{hkl} \perp (hkl)$. Радиус-вектор обратного пространства обратен по модулю соответствующему межплоскостному

расстоянию и нормален к плоскости (*hkl*). Если в основу изображения кристалла положить обратное пространство, то достаточно задать общую точку начал векторов 000 п точки концов векторов \overline{g}_{hkl} , чтобы они сформировали систему периодически повторяющихся в пространстве узлов (обратную решетку кристалла, рис. 3.1). Каждое семейство параллельных плоскостей кристалла





Рис. 3.1. Обратная решетка ромбического кристалла с примитивными трансляциями a^{\bullet} , 6^{\bullet} и c^{\bullet} (\overline{a}); проекция плоскостей зоны (00.1) гексагонального кристалла на плоскость (00.1) (6); та же зона в обратном пространстве





Сетки:



Рис. 3.2. Построение обратной решетки:

а — узлами гранецентрированного пространства; б — узлами объемноцентрированного пространства; в — сетки обратной решетки и системы трансляций

изобразится единственной точкой и даже принципиально трехмерные образы кристалла (его зоны) изобразятся в обратном пространстве как системы точек (узлов), лежащие в одной плоскости рис. 3.2, б. Радиус-векторы обратной решетки нормальны плоскостям зоны (рис. 3.2, *a*) и, следовательно, нормальны оси зоны, поэтому узлы обратной решетки, принадлежащие одной зоне, лежат в одной плоскости. Таким образом, обратное пространство, так же как и сопряженное с ним пространство кристалла, трехмерно, закономерно периодически воспроизводимо и единственно, т. е. обладает всеми признаками пространства, построенного по законам кристаллографии. Это пространство трансляционно примитивно для всех примитивных групп трансляций сопряженного пространства кристалла: $P^* \equiv P$ (рис. 3.2, *в*). Для объемноцентрированных групп трансляций оно при-

обретает гранецентрированные обратные трансляции. потому что инлексы плоскостей, взятые относительно пучка I трансляций, должны удовлетворять условию h++k+l=2n. Тогда в обратном пространстве І трансляузлы (200), (020).ний (002), (110), (101), (011)будут существовать, а узлы вида {111} или {100} — нет. В этом случае трансляционидентичными точками. HO формирующими обратную



Рис. 3.3. К выводу основного закона дифракции рентгеновских лучей

ячейку I^* , окажутся точки 000, 002, 200, 020, 222, 202, 022, 220 в качестве вершин и точки 110, 101, 011, 112, 211, 121 в качестве центров граней $I^* \equiv F$ (рис. 3.3, б, в). Система трансляций гранецентрированная, связывает индексы, отнесенные к этому пучку трансляций условием одной четности, соответственно в обратной ячейке сохраняются узлы 000, 002, 200, 020, 222, 202, 022, 220 в качестве вершин и точка 111 как центр объема ячейки. $F^* \equiv I$ (рис. 3.3, а).

С помощью представления об обратном пространстве можно довольно просто получить основное уравнение дифракции на кристалле. Пусть на узловой ряд \overline{OA} падает волна с единичным вектором и дифрагирует в направлении с единичным вектором \overline{S}_0 (рис. 3.3). Разность хода составит (в проекциях на единичные векторы) $\delta_{O-A} = \overline{S}_0 \overline{OA} + (-\overline{S}) \overline{OA} = \overline{OA}(S-S_0)$, а соответствующая разность фаз $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = -2\pi \left(\frac{\overline{S}-\overline{S}_0}{\lambda}\right) \overline{OA}$. Записав узловой ряд через его индексы как $u\overline{a} + vb + wc$, представив разность единичных векторов, отнесенную к длине волны

некоторый вектор обратного пространства как $\sqrt{a^*} + \varkappa \overline{b} + \tau \overline{c^*}$ и произведя умножение, получим для разности фаз $\varphi = 2\pi (uv + v\varkappa + w\tau)$. Для осуществления дифракции, следовательно, сумма парных произведений вида uv+vx+wt должна оказаться целочисленной. Поскольку и, и и и целочисленны по определению индексов узлового ряда, то целочисленными должны оказаться и коэффициенты v, \varkappa и τ , принадлежащие вектору $v\overline{a^*}+$ $+ \varkappa \overline{b}^* + \tau \overline{c}^*$. Но в таком случае разность единичных векторов прямого и дифрагированного лучей, нормированная к длине волны дифрагированного излучения, должна оказаться каким-то радиус-вектором обратной решетки, поскольку любой вектор вида $(\overline{S} - \overline{S}_0)/\overline{\lambda} = \sqrt{a^* + \kappa b^*} + \tau c^*$ при целочисленных коэффициентах у. х и т представляет какой-то радиус-вектор обратной решетки для узла, чьи индексы равны целочисленным коэффициентам v=H, $\kappa = K$ и $\tau = L$. Поэтому $\overline{S} = \overline{S}_0 / \lambda = \overline{g}_{HKL}$, т.е. для реализации дифракции необходимо, чтобы разность единичных векторов падающего и дифрагированного луча, нормированная к длине волны, была равна радиус-вектору обратной решетки для соответствующего этой дифракции узла. Индексы узла обратной решетки HKL или индексы дифракции связаны с индексами плоскостей кристалла, на которых происходит дифракция не равенством, а лишь кратными соотношениями H=nh, K=nk, L=nl. (Выражение $v\overline{a}^* + x\overline{b}^* + \tau\overline{c}^*$ останется кратным единице и целочисленным и при взаимно простых целых коэффициентах v, x и т, и при взаимно кратных и целых коэффициентах v, x и т). Это обстоятельство восстанавливает для явления дифракции абсолютную систематическую периодическую повторяемость пространства кристалла при изображении его в обратном пространстве.

Для описания пространства кристалла относительно действующих на него и в нем сил графическое представление его, как системы точек, полезно заменить графическим представлением его в качестве трансляционно повторяющегося объема ближайшего действия одной частицы или узла. Для этого расстояния между соседними точками решетки делят пополам и через эти деления перпендикулярно векторам связи проводят плоскости, ограничивающие новую ячейку (Вигнера — Зейтца), в центре которой и располагается единственная для ячейки частица или узел. Грани такой ячейки представляют как бы границы раздела областей воздействия соседних частиц или узлов (рис. 3.4, *a*). В прямом кубическом пространстве ячейки Вигнера — Зейтца представляет куб, если система трансляций примитивная, поскольку трансляции принадлежат к пучку

84

<100> и грани ячейки Вигнера—Зейтца принадлежат к совокупности $\{100\}$ (рис. 3.4, б). Если система трансляций кристалла гранецентрированная F, то трансляции ее — векторы пучков <110> и <100>, так что ячейка Вигнера—Зейтца должна быть ограничена плоскостями совокупностей $\{110\}$ и $\{100\}$. Додекаэдр $\{110\}$ всеми точками лежит внутри куба $\{100\}$, поэтому ячейка Вигнера—Зейтца для гранецентрированного пространства представляет простой додекаэдр (рис. 3.4, e). Напротив, объемноцентрированные



Рис. 3.4. Двумерная петля Вигнера—Зейтца (а) и ячейки для *P*-пространства (б), *F*-пространства (а), *I*-пространства (а), *H*-пространства (g)



трансляции I — есть векторы пучков <111> и <100>. Объемноцентрированная ячейка Вигнера-Зейтца должна слагаться плоскостями совокупностей {111} и {100}. Эти плоскости, проведенные через середины трансляций, пересекаются, поэтому ячейка Вигнера-Зейтца для объемноцентрированного пространства есть кубооктаэдр, не простая форма, а комбинация (рис. 3.4, г). Гексагональная ячейка Вигнера-Зейтца примитивна (рис. 3.4, д). Ячейки Вигнера-Зейтца заполняют пространство нацело, без промежутков, являясь для кристаллографического пространства трансляционным параллелоэдрами. Поскольку они описаны около одной частицы, то их объем для F трансляций вчетверо меньше, а для I трансляций вдвое меньше стандартных объемов ячеек. Ячейки Вигнера-Зейтца в обратной решетке (зоны Бриллюэна) также взаимно дополнительны, $P^* \rightarrow P\{100\}, F^* \rightarrow I\{111\} + \{100\}$ системы трансляций: как И (рис. 3.5, б), $I^* \rightarrow F\{110\}$ (рис. 3.5, a), $H \rightarrow H \{00.2\} + \{10.1\} + \{10.0\}$ (рис. 3.5, в).

Представление кристалла с помощью ячеек Вигнера—Зейтца весьма плодотворно в кристаллофизике, в особенности в тех случаях, когда следует описать анизотропию векторных свойств кристаллов, показать связь между их структурой и тензорными свойствами. Особо важное значение имеет представление волнового обратного пространства кристалла с помощью обратных ячеек Вигнера—Зейтца (зон Бриллюэна). Поскольку такая ячейка описывается около одного узла, то она ограничивает энергетическое пространство с единственным независимым значением волнового вектора — основ-

85

ного параметра волнового пространства. В таком случае объем этой зоны дает представление о предельной электронной концентрации, сопряженной с соответствующей структурой, если к этому объему будет нормирован соответствующий объем электронного газа, сопряженный потенциально с одним узлом волнового пространства, т. е. объем соответствующей сферической поверхности Ферми, в пределе касающейся плоскостей зоны (вписанной в зону).

Так, если вычислять предельную электронную концентрацию в гранецентрированном кубическом твердом растворе, то следует







Рис. 3.5. Первые зоны Бриллюэна и их особые точки:

 $a - I^*_{-пространство; 6 - F^*_{-простран$ ство; <math>e - H-пространство (с вписанной сферой Ферми)

оценить объем зоны, помня, что ребро F* ячейки 2/а (в ней 2 узла, около каждого из которых опишется кубооктаэдрическая зона Бриллюэна). Поэтому объем зоны составит $V_{3F*}=8/2a^3=4/a^3$. Зона ограничена от ее центра вектором $\frac{1}{2}V\overline{3}/a$, т. е. половиной вектора \overline{g}_{111} . Поэтому раднус сферы Ферми $R_{\Phi F*}=V\overline{3}/2a$, ее объем соответственно $V_{\Phi F*}=(4/3)\pi R_{\Phi F*}=\pi \sqrt{3}/2a^3$. Искомая электронная концентрация в гранецентрированном кубическом твердом растворе составит

$$N_{a\pi} / N_{a\pi} = 2V_{\phi F^{\star}} / V_{aF^{\star}} = 2\pi \sqrt{3} / 8 = 1,362$$
 s/a.

(Двойка в числителе возникает из-за того, что с каждым волновым числом связаны две электронные орбитали с противоположными спинами).

Соответственную предельную электронную концентрацию в объемноцентрированном твердом растворе находят аналогично; следует лишь учесть, что ребро I^* решетки также удвоено — 2/a, но число узлов в ней 4, а граница каждой из зон отстоит от ее центра на вектор $1/2g_{110}$. Тогда

$$\begin{split} V_{3l*} &= 8/4a^3 = 2/a^3; \\ R_{\phi/*} &= \sqrt{2}/2a; \\ V_{\phi/*} &= (4/3) \, \pi R_{\phi/*}^3 = \pi \, \sqrt{2}/3a^3; \\ N_{3\pi}/N_{a\tau} &= 2V_{\phi/*}/V_{3/*} = \pi \, \sqrt{2}/3 = 1,481 \, \text{ s/a.} \end{split}$$

Предельная электронная концентрация способна характеризовать каждое интерметаллическое соединение с определенной структурой, но вычисление этих электронных концентраций осложнено непостоянством вклада электронов в электронный газ переходными металлами, переменным характером их валентных состояний и иногда неоднозначностью конфигураций зон Бриллюэна из-за близости ретикулярных плотностей заполнения плоскостей с разными индексами или несовпадения геометрически и физически плотнейших сеток. Принято считать при вычислении электронных концентраций в первой зоне Бриллюэна валентности металлов VIII группы равными нулю или (реже). единице. При вычислении электронных концентраций в больших зонах, включающих и *d*-электроны, можно пользоваться оценками условной валентности, приведенными в табл. 3.1.

Оценки условной валент-	Группы периодической системы Менделеева						
ности	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
Число электронов вне уровня инертного газа Металлическая ва- лентность Свободные для связи электроны	444	5 5 5	6 6 6	7 6 6, 8	8 6 6,4	9 6 6	10 6 5,4

Таблица 3.1. Условные валентности переходных металлов

Первые зоны Бриллюэна для некоторых распространенных металлических соединений изображены на рис. 3.6.

3.2. Формулы структурной кристаллографии

Представление кристалла в обратном пространстве позволяет очень экономно получать выражения для характеризующих кристаллическую решетку объемных плоских, линейных и угловых параметров. Если кристаллическая решетка задана в прямом пространстве векторами $\overline{a}, \overline{b}, \overline{c}$, углы между которыми составляют a, β и γ , а в обратном пространстве векторами $\overline{a^*}, \overline{b^*}, \overline{c^*}$, углы между которыми составляют a^*, β^* и γ^* , то получаем следующее:

1. Межплоскостное расстояние d_{hkl} можно записать как $d_{hkl} = 1/\overline{g}_{hkl}$ и вычислять обратные квадраты межпло-



Рис. 3.6. Зоны Бриллюэна некоторых металлических соединений: *a* – γ-латунь; *б* – σ-фаза; *в* – фаза Лавеса MgCu₂

скостных расстояний (квадратичные формы) как соответствующие радиус-вектору обратной решетки

$$\begin{split} |1/d_{hkl}^{2} &= |g_{hkl}|^{2}. \ \text{Подставив } \overline{g}_{hkl} = \overline{a}^{*} h + \overline{b}^{*} k + \overline{c}^{*} l, \ \text{получим} \\ \overline{g}_{hkl}|^{2} &= (h\overline{a}^{*} + k\overline{b}^{*} + l\overline{c}^{*}) (h\overline{a}^{*} + k\overline{b}^{*} + l\overline{c}^{*}) \ \text{и} \ \text{окончательно} \\ 1/d_{hkl}^{2} &= h^{2} a^{*} + k^{2} b^{*} + l^{2} c^{*} + 2klb^{*} c^{*} \cos \alpha^{*} + 2lhc^{*} a^{*} \cos \times \\ \times \beta^{*} + 2hka^{*} b^{*} \cos \gamma^{*}. \end{split}$$

2. Период идентичности вдоль прямой [uvw] находят из соответствующего прямого вектора \overline{R}_{uvw} как $I_{uvw} = |\overline{R}_{uvw}|$. Вычисляют $I_{uvw}^2 = |\overline{R}_{uvw}|^2 = (ua + vb + wc)$ (ua + vb + wc), что дает $I_{uvw}^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2vwbccos\alpha + 2wucacos\beta + 2uvabcos\gamma$.

3. Расстояния между двумя узлами решетки, заданными их базисом $[[x_iy_Lz_i]]$ и $[[x_ky_kz_k]]$, можно получить, подставив в уравнение периода идентичности вместо индексов прямой, соединяющей эти узлы, разности их базисов:

 $r_{ik}^{2} = (x_{i} - x_{k})^{2} a^{2} + (y_{i} - y_{k})^{2} b^{2} + (z_{i} - z_{k})^{2} c^{2} + 2 (y_{i} - y_{k})(z_{i} - z_{k}) bc \cos \alpha + 2 (x_{i} - x_{k})(z_{i} - z_{k}) \times ac \cos \beta + 2 (x_{i} - x_{k})(y_{i} - y_{k}) ab \cos \gamma.$

4. Объем ячейки V находят из векторного произведения осевых векторов $V = (\overline{a}[\overline{b}, \overline{c}])$. Раскрывая это произведение $v^2 = (\overline{abc})^2 - a^2(\overline{bc})^2 - b^2(\overline{ca})^2 - c^2(\overline{ab})^2 + 2(\overline{ab})(\overline{bc})(\overline{ca})$, получим $v = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\beta\cos\gamma\cos\gamma)$.

5. Площадь элементарной петли плоской узловой сетки $(hkl) - s_{hkl}$ можно получить из отношения $s_{hkl} = v/d_{hkl}$, что даст

$$s_{hkl}^{2} = h^{2} b^{2} c^{2} \sin^{2} \alpha + k^{2} a^{2} c^{2} \sin^{2} \beta + l^{2} a^{2} b^{2} \sin^{2} \gamma + + 2hkabc^{2} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2hlab^{2} c (\cos \gamma \cos \alpha - - \cos \beta) + 2kla^{2} bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha).$$

6. Угол между плоскими узловыми сетками $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ находят из отношения скалярного произведения соответствующих радиусов-векторов обратной решетки к произведению их скаляров:

 $\begin{aligned} \cos\varphi &= (\bar{g}_{h_1k_1l_1} \ \bar{g}_{h_2k_2l_2}) / |\bar{g}_1| \ |\bar{g}_2|, & \text{откуда} \ \cos\varphi &= d_{h_1k_1l_1} \ d_{h_2k_2l_2} \times \\ &\times \{h_1h_2a^{**} + k_1k_2b^{**} + l_1l_2c^{**} + (k_1l_2 + k_2l_1) \ b^*c^*\cos\alpha^* + \\ &+ (h_2l_1 + h_1l_2) \ a^*c^*\cos\beta^* + (h_2k_1 + h_1k_2) \ a^*b^*\cos\gamma^* \}. \end{aligned}$

7. Угол между двумя узловыми прямыми [u₁v₁w₁] и [u₂v₂w₂] определяют как

$$\begin{split} \cos \psi &= \left(\overline{R}_{u_1 v_1 w_1} \overline{R}_{u_2 v_2 w_2} / | \overline{R}_{u_1 v_1 w_1} | | \overline{R}_{u_2 v_2 w_2} \right| \text{ или } \cos \psi = (1/I_{u_1 v_1 w_1} \times I_{u_1 v_2 w_2}) \left[a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2 + bc \left(v_1 w_2 + v_2 w_1 \right) \cos \alpha + ac \left(w_1 u_2 + w_2 u_1 \right) \cos \beta + ab \left(u_1 v_2 + u_2 v_1 \right) \cos \gamma \right]. \end{split}$$

8. Угол ρ между плоскостью (*hkl*) и направлением [*uvw*] можно записать как $\cos\rho = (\overline{R}_{uvw}\overline{g}_{hkl})/|\overline{R}_{uvw}||\overline{g}_{hkl}|$, что приведет к выражению $\sin\rho = (d_{hkl}/I_{uvw})(hu+kv+lw)$.

9. Валентный угол между связями узла *i* с узлами *j* и *k* заданными межузельными расстояниями r_{ij} ; r_{ik} ; r_{jk} может быть записан как $\cos\chi_{ij} = (r_{ik}^2 + r_{jk}^2 - r_{ij}^2)/2r_{ik}r_{jk}$. Данные выражения относятся к примитивной системе трансляций и триклинной системе. В приложении 4 эти формулы даны применительно к каждой из семи сингоний, но индицирование отнесено к примитивной системе трансляций. Если решетка, параметры которой подлежат вычислению, имеет систему трансляций не примитивную, то принимаемые в расчете линейных параметров индексы плоскостей и направлений должны соответствовать той же системе трансляций и отвечать условиям, данным для соответствующих систем рациональных индексов (гл. 3, п.1). В приложении 3 приведены углы между плоскостями кристалла кубической системы.

Глава 4

ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ

4.1. Основные понятия кристаллохимии

Кристаллография исследует и определяет законы симметрии — законы, которым подчиняется расположение центров тяжести атомов, ионов, молекул, радикалов. Кристаллография ограничивает единицу анализа пространства кристалла элементарной ячейкой и определяет способы и меру трансляции этого единичного объема в пространстве. Связь же структуры кристалла и его физических и химических свойств определяется, помимо мотива структуры, природой и размерами слагающих кристалл частиц, а также родом и силой связи между ними. Связи структуры и свойств кристалла — предмет кристаллохимии, а изучение конкретных свойств кристалла в связи с их структурой — предмет кристаллофизики.

В отличие от кристаллографии частицы, слагающие, кристалл, рассматривают в кристаллохимии не как точки, а как несжимаемые сферы определенного радиуса R_i , окруженные в соответствии с тем или иным мотивом структуры определенным числом ближайших соседей того же или иного сорта, т. е. координационным числом. Структуры в кристаллохимии различаются не только по преобладающему структурному мотиву, т. е. по пространственной группе и правильной системе точек, но и по плотности заполнения пространства элементарной ячейки. Плотность заполнения пространства определяют как отношение $\eta = (\sum_{i} N_i 4/3\pi R_i^2)/V_i$, где N_i – число частиц *i*-того сорта в ячейке; R_i — их радиус; V_i — объем ячейки. При подсчете числа частиц в одной элементарной ячейке частицу, расположенную в вершине элементарной ячейки, считают принадлежащей к ней на 1/8, поскольку к одной вершине стянуто 8 ячеек. Частицу, расположенную на ребре ячейки, учитывают при подсчете числа элементов структуры в ячейке с коэффициентом 1/4, а частицу, расположенную в грани, — с коэффициентом 1/2. Частицы, базис которых не содержит ни нулей, ни единиц, а лишь дробные величины, причисляют к рассматриваемой ячейке нацело.

Энергию кристалла в основном определяют кулоновским притяжением противоположно заряженных ионов в кристалле ионного типа или кулоновским притяжением остовов атомов, лишенных внешних электронов, к электронному газу (в кристалле металлического типа). Поэтому энергию решетки можно получить подсчетом потенциала взаимодействия в узловом ряде, плоской узловой сетке, и, наконец, в решетке в целом. Так, для кристалла ионного типа, построенного из разноименно заряженных ионов, расположенных в чередующемся порядке, можно получить (для одновалентных ионов) формулу простейшей ионной цепочки

$$\begin{split} E_{uvw} &= - \varphi_{uvw} e^2 R = -e^2 R + e^2 2R - e^2 3R + \\ &+ e^2 4R \dots = -(e^2 R)(1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + \dots); \\ E_{uvw} &= -0.6935 e^2 R. \end{split}$$

Аналогично для ряда параллельных цепочек ионов, лежащих в одной плоскости (hkl) и расположенных в шахматном порядке, можно получить (учитывая по два узловых ряда с каждой стороны) $E_{hkl} = -\phi_{hkl}e^2/R = -e^2//R + 2e^2/R \sqrt{2} - 2e^2/R \sqrt{3} + 2e^2/R \sqrt{10} - ... + e^2/2R - 2e^2/R \sqrt{R} \sqrt{2} + 2e^2/R \sqrt{8} - 2e^2/R \sqrt{13} + ... = -0,1144e^2/R$ (рис. 4.1). Тогда энергия плоской узловой сетки составит $E_{uvw} + E_{hkl} = -0,8079e^2/R$, а энергия решетки в объеме определится как сумма потенциалов плоской сетки и потенциала над сеткой: $E_V = -\phi_V e^2/R = -0,0662e^2/R$, $E_V = -e^2/R + 4e^2/R \sqrt{2} - 4e^2/R \sqrt{3} + 4e^2/R - ...E_{\Sigma} = -2(\phi_{uvw} + \phi_{hkl} + \phi_V)e^2/R$ или $E_{\Sigma} = \alpha_M e^2/R$.

Величина α_M называемая константой Маделунга определяется расположением частиц в решетке, изменяется с изменением базиса решетки и типа химической связи и однозначно характеризует структуру. Так, для решетки типа NaCl константа Маделунга составляет 1,7476, для решетки типа CsCl 1,7627, а для решетки типа ZnS 1,6411. Более 92 % энергии решетки определяется энергией плоской узловой сетки, так что в кристаллохимии различию строения плоских узловых сеток приходится уделять особое внимание.

Ионная и металлическая связь — лишь две предельные модели химической связи в кристалле, равно приво-



Рис. 4.1. Потенциал взаимодействия знакопеременного узлового ряда (а), сетки (б) и решетки (в) как сумма парных потенциалов

Рис. 4.2. Энергия парного взаимодействия ионов в функции расстояния между ионами:

1 — энергия отталкивания; 2 — энергия кулоновского притяжения; 3 — суммарная энергия

дящие к представлению о элементе структуры кристалла как о сфере. Ковалентная связь, формирующаяся за счет возникновения у соседних элементов структуры пары общих электронов с противоположными спинами, является связью направленной; в направлении этой связи расстояние между частицами меньше, так что модельные расчеты ковалентных кристаллических решеток могут точными, если ковалентно связаноказаться менее ные частицы считать сферическими. Остаточная вандер - ваальсова связь реализуется не отдельными атомами, а молекулами, далекими от сферической формы, поэтому и частицы кристалла, построенного на остаточной связи, лишь условно моделируют сферами.

С учетом сил отталкивания уравнение энергии ионной связи (или в приближении Габера) приобретает вид: $E = \alpha_M e^2 z_1 z_2 (1-1/n) / \rho$, где ρ — кратчайшее расстояние между частицами (радиус взаимодействия) представляет сумму радиусов элементов структуры решетки (рис. 4.2).

Поскольку радиусы взаимодействия определимы из уже известных структур, можно составить таблицы стандартных радиусов элементов, за которые принимают половину кратчайшего расстояния между узлами его решетки. Для металлов этот радиус элемента будет радиусом металлической связи; для элемента, построенного ковалентной связью, — радиусом ковалентной связи. Радиус элемента определяется атомным номером элемента, его координационным числом в присущей ему решетке и ее кратностью (при ковалентной связи). Радиусы элементов в ионизированном состоянии подобным образом получены быть не могут. Для их расчета из решетки иопной связи необходимо, чтобы радиус какого-то иона, формирующего большое число однотипных соединений, был известен из посторонних структурному ана-лизу экспериментов. Такими ионами являются О²⁻ или F1-, радиусы которых могут быть получены измерением молярной рефракции. Располагая радиусом иона О2-, можно получить радиусы катионов из структур окислов, а располагая радиусами катионов, получить радиусы других анионов, образующих кристаллы ионной связи. По окончании расчетов возникнет система ионных радиусов, оппределяемая радиусом того аниона, который положен в основу расчета. Поэтому следует всегда пользоваться значениями ионных радиусов из одной системы во избежание грубых искажений величин радиусов катионов, поскольку для иона O^{2-} в разных системах ионных ради-

усов положены значения от 1,32 Å до 1,40 Å, а экспериментально полученные значения радиуса взаимодействия аниона с катионом, за вычетом радиуса аниона, дадут значения радиуса катиона, различающиеся в разных системах на 0,08 Å. Радиус иона растет с увеличением отрицательного заряда и падает с ростом положительного заряда. Металлические радиусы в пределах одного периода уменьшаются от щелочного металла до металла VIII группы, а далее растут менее значительно. В пределах одной группы металлические радиусы щелочных и щелочноземельных металлов растут, а в последующих группах этот рост компенсируется уменьшением металлического радиуса внутри группы лантанидов и актинидов (рис. 4.3). Поскольку металлические и ионные радиусы определяются из радиусов взаимодействия, а последние в свою очередь определяются энергией решетки и константой Маделунга, то кристаллохимически определенные радиусы элементов структуры, будь то



Рис. 4.3. Металлические и ионные радиусы в функции атомного номера

ион, металлически или ковалентно связанная частица, зависят от координационного числа структуры, из которой этот радиус определялся. Обычно ионные радиусы определяют из структур простых окислов с решеткой NaCl, поэтому таблицы ионных радиусов составлены для координационного числа 6. Металлические радиусы, определяемые из структур металлов с координационным числом 12, сведены в таблицу с тем же координационным числом. С уменьшением этого числа радиусы частиц уменьшаются.

Поправочные коэфициенты к металлическим и ионным радиусам на координационное число характеризуются следующим:

94

Координацион- ное число	Коэффициенты и металлическому	с радиусам ионному
16	1,02	
14	1,01	
12	1,00	1,12
8	0,98	1,03
6	0,96	1,00
4	0,88	0,94

Поправки для координаций, меньших 4, не могут быть указаны в виде постоянных коэффициентов, так как частицы, имеющие координацию 3 или 2, значительно отличаются от сферической формы из-за того, что связи, свойственные таким малым координационным числам, располагаются в плоскости. По этой же причине радиусы ковалентно связанных частиц предпочитают давать отдельно для координации 6 (октаэдрические ковалентные радиусы) и для координации 4 (тетраэдрические ковалентные радиусы), указывая в качестве постоянных только поправки на кратность связи: 0,86 для двойной и 0,78 для тройной связей. Сводная таблица металлических, ионных и ковалентных радиусов в системе Гольдшмидта дана в приложении 7.

Сжимаемость кристаллических тел очень невелика, действие сил отталкивания убывает с ростом расстояния между взаимодействующими частицами очень быстро. Показатель степени п в уравнении энергии решетки колеблется от 3 (для металлов) до 12 (для некоторых ионных кристаллов). Поэтому следует ожидать, что пространство кристалла организовано достаточно компактно. Рассмотрим возможности компактной укладки сфер. Плотноупакованный узловой ряд — это ряд равновеликих сфер, уложенных так, что их центры лежат на одной прямой. Такой ряд возможен только как трансляционный. Для создания плотноупакованной плоской узловой сетки (рис. 4.4) на плоскости следует уложить три пересекающихся в одном узле трансляционно плотных ряда сфер. Прямые, проведенные через их центры, разобьют плоскость на равносторонние треугольники, стянутые по шесть к одной вершине (рис. 4.5). Описывают такие сетки символом Шлэфли, указывая число вершин элементарной петли 3 и верхний индекс 6 по числу треугольников, сводимых к одной вершине 36. Плотноупакованный ряд и плотноупакованная плоская сетка могут быть уложены единственным способом.

Возможностей построить трехмерное периодически повторяющееся пространство из плотноупакованных сеток бесконечное множество. На рис. 4.4 видно, что точки В и С равновозможны как места плотной укладки второго плотноупакованного слоя на первый, но расстояние





 $L_{001}^{\prime\prime} = L_{111}^{F} = 0,906$



Рис. 4.4. Плотноупакованный слой сфер и его симметрия

между серединами треугольной поры типа В и типа С меньше диаметра сферы, поэтому поры В и С одновременно заполнены быть не могут. Второй плотноупакованный слой (В на рис. 4.4) должен лежать в порах первого слоя А. Тогда для третьего слоя остаются свободными две возможности — быть уложенными в положение, идентичное положению А, или в положение С. В первом из



Рис. 4.5. Двумерные атомные сетки и их символы

этих случаев возникнет гексагональная компактная упаковка с последовательностью укладки ABABABA, во втором — кубическая с последовательностью укладки ABCABCABCA, если следующий за слоем С слой будет



Рис. 4.6. Трехмерные плотнейшие укладки равновеликих сфер: a -упаковка ABA (гексагональная компактная); 6 -упаковка ABCA (гранецентрированная кубическая); I -положения укладки ABA; 2 -гексагональный кубоктаэдр укладки ABA; 3 -он же в решетке; 4 -положения укладки ABCA; 5 -кубический кубооктаэдр укладки ABCA; 6 -он же в решетке

уложен в положение А и замкнет трансляцию А — А (рис. 4.6). Если же этого не произойдет, то компактная укладка может оказаться сложнее: ABACABACA. АВСАВАВС и т. д. Различают плотные упаковки по числу структурно различных слоев в них и по их симметрии. Центр каждой из сфер, уложенных в плотноупакованный слой, содержит ось 6, центр каждой треугольной поры слоя — ось 3; кроме того, слой имеет плоскости симметрии. Поэтому любая, сколь угодно сложная плотная упаковка должна соответствовать по крайней мере пространственной группе P3m1 или таким более симметричным пространственным группам, которые содержат т и 3. Таких групп — восемь: P3m1, R3m, $P\overline{3}m1$, $R\overline{3}m$, $P\overline{6}m2$, $P6_3mc$, $P6_3/mmc$, Fm3m. К ним сводимы все типы структур, построенных по принципам плотной упаковки, как структуры элементов, так и структуры ионных и металлических соединений, если отношение радиусов частиц, слагающих эти структуры (так называемый размерный фактор), не искажает правильности упаковки, а стехиофактор), не искажает правильности упаковки, а стехио-метрия соединений не снижает симметрии решетки. Обо-значения плотных упаковок приведены в табл. 4.1. Про-стейшим символом является перечисление положения слоев *ABCACBA*; несколько информативнее символ, ука-зывающий на окружение каждого слоя: «г», указывает на окружение типа *ABA* или *BCB* (гексагональное);

Слойность	Последова- тельность ук- ладки	Окружение слоя	Символ ASTM	Пространствен- ная группа
2 3 4 5 6	ABA ABCA ABACA ABCABA ABCACBA ABABACA	222 KKK K2K2 2KKK2 2KK2KK K222K2	2H 3C 4H 5H 6H ₁	P6 ₈ /mmc Fm3m P6 ₃ /mmc P3m1 P6 ₃ /mmc P6m2

таолица 4.1. Простеншие плотные упако	Таб	блица	4.1.	Простейшие	плотные	упаковкі
---------------------------------------	-----	-------	------	------------	---------	----------

«k» — на окружение типа ABC и CAB (кубическое). Наконец, распространенный при кристаллохимическом описании структур оказывается символика, указывающая слойность упаковки цифрой, а кристаллическую систему ее — буквой (H — гексагональная система, C — кубическая, R — тригональная). Одна из двух шестислойных упаковок ABCACBA запишется в этой символике как

6*H*. Поскольку толщина одного плотноупакованного слоя составляет (2/3) $\sqrt{6}R$, где R — радиус сферы, то слойность упаковки можно вычислить из отношения осей c/a для некубических упаковок. Плотность заполнения простран-



Рис. 4.7. Поры плотнейших упаковок:

a — гексагональная компактная упаковка при c/a = V 8/3; b — кубическая гранецентрированная упаковка

ства при плотной упаковке равных сфер составляет 74,05 % безотносительно к типу и слойности упаковки, а координационное число 12.

Пространство между сферами, составляющими плотную упаковку, образует поры упаковки. Между каждыми четырьмя сферами, принадлежащими к двум плотно-









в

Рис. 4.8. Объемноцентрированная кубическая упаковка (а) и ее октаэдрические (б) и тетраэдрические (в) поры

упакованным слоям, существует тетраэдрическая пора, между каждыми шестью сферами, принадлежащими к трем плотноупакованным слоям, существует октаэдрическая пора (рис. 4.7). Если радиус сферы плотной упаковки R, а радиус сферы, вписывающейся в пору без потери соприкосновения сфер основной упаковки между собою, r, то размерный фактор r/R тетрапоры составит $\sqrt{3/2}$ —1, а размерный фактор октапоры $\sqrt{2}$ —1, т. е. 0,225 и 0,415 соответственно. Число октапор равно числу узлов упаковки, число тетрапор вдвое превышает число узлов упаковки в ячейке. Бинарные соединения, постро-



Рис. 4.9. Примитивная кубическая упаковка (a) и ее кубическая пора (б)

енные так, что анионы (или большие по размеру металлические атомы) образуют плотную упаковку, содержат катионы (или меньшие поразмеру металлические атомы) именно в этих порах решетки, занимая то все, то половину или четверть позиций пор сообразно валентной или иной стехиометрии соединения.

Плотноупакованные слои возникают при укладке равновеликих сфер таким образом, что они формируют на плоскости три плотноупакованных узловых ряда. Если на плоскости укладываются лишь два плотноупакованных ряда, то возникают менее плотные упаковки: объемноцентрированная кубическая, если эта упаковка содержит в пространстве четыре плотноупакованных узловых ряда <111>, или примитивная кубическая, если в пространстве она содержит три плотноупакованных ряда <100> (рис. 4.8, 4.9). Сетки объемноцентрированной упаковки с наибольшей ретикулярной плотностью L_{hkl} принадлежат к совокупности [110] и имеют тот же символ 3^6 , что и сетки плотных упаковок, с той лишь особенностью, что треугольники сетки, равносторонние в плотнейших упаковках, в этом случае лишь равнобедренные с углом при вершине 70° и при основании 55° . Сетки примитивной кубической упаковки с наибольшей ретикулярной плотностью L_{hkl} принадлежат к совокупности [100] и имеют символ 4^4 . Плотность заполнения пространства в объемноцентрированной кубической упаковки плотность заполнения постранственно для кубической примитивной упаковки плотность заполнения составляет только 52% при координационном числе 6. Сопоставляя эти цифры с плотностью заполнения плотных упаковок (74 % при координации 12), можно заключить, что кубическая объемноцентрированная кубическая — на 30%.

бическая — на 30 %. Поры, формируемые объемноцентрированной кубической упаковкой, подобны порам плотных упаковок по координации: они также октаэдрические с координацией 6 и тетраэдрические с координацией 4, но размерные факторы их резко различны: для октапоры размерный фактор составляет (2/3) √3—1, т. е. всего 0,153 вместо 0,415, а для тетрапоры √5/3 — 1, т. е. 0,290 вместо 0,225. Число возможных положений пор намного больше, нежели в плотных упаковках, поскольку размеры пор намного меньше: в одной ячейке существует 6 возможных позиций октапор и 12 позиций тетрапор. Ввиду конечных размеров сфер далеко не все эти поры могут быть заняты одновременно. Поры, формируемые примитивной кубической упаковкой, отличаются от пор плотнейших упаковок также координацией: кубическая пора примитивной кубической упаковки имеет координацию 8 при размерном факторе кубической поры (√3—1) или 0,732. В одной ячейке примитивного куба находится одна пора.

Упаковки, лишенные плотных узловых рядов, не могут принадлежать ни к плотным, ни к объемноцентрированным, ни к примитивным кубическим. Плотность заполнения пространства ими значительно меньше, координационные числа невелики, а поры упаковки хотя и велики, но редко бывают удобны для размещения сферически симметричных частиц. Так, упаковка типа алмаза (рис. 4.10) не имеет трансляционно плотных направлений ни



Рис. 4.10. Упаковка типа алмаза











Рис. 4.11. Типичные ковалентные структуры:

a — структура алмаза, кремния и германия (A4) (каждый узел имеет четыре соседних); б — ромбоэдрическая структура мышьяка, сурьмы и висмута (A7) (каждый атом имеет три ближайших соседних); структуру можно описать как две слегка искаженные F-решетки, сдвинутые друг от друга примерно на половину ребра; b — те же структуры (A7), отнесенные к гексагональным осям (параметр z составляет 0,226 для As, 0,235 для Sb и 0,234 для Bi); z — тригональные структуры селена и теллура (A8) (каждый атом имеет два сосседа; спиральные цепи узлов расположены вдоль оси c; параметр x составляет 0,217 для Se и 0,269 для Te в долях оси a гексагональной решетки)

вдоль [110], как этого можно было бы ожидать из гранецентрированности трансляций (радиус углерода при координации 4—0,675 Å; трансляция F, вычисленная из периода решетки алмаза 3,568 Å, составляет 2,52 Å), ни вдоль [111], как этого можно было бы ожидать из контакта узлов 000 и 1/4, 1/4, 1/4 (рис. 4.10, *a*). Плотность заполнения пространства составляет 34 %, сетки {111} с наивысшей плотностью L_{hkl} при символе 3⁶. Размерный фактор пор алмазной упаковки равен 1, на одну ячейку алмаза приходятся четыре поры. По сравнению с плотнейшими упаковками пространство в структуре алмаза занято лишь на 46 % (рис. 10.8). Такие мало плотные упаковки свойственны кристаллам ковалентной связи; координационное число таких упаковок определяется номером группы периодической системы как разность 8 - №, т. е. координационное число структуры чисто ковалентной связи равно числу электронов, которыми ковалентно связанный атом располагает для создания устойчивых электронных пар с соседними атомами (рис. 4.11).

Число простейших упаковок, содержащих плотноупакованные плоскости или ряды, невелико, поэтому среди структур реальных веществ распространен изоморфизм; многие кристаллические вещества принадлежат к одной и той же пространственной группе, имеют тот же базис и различаются лишь периодами решетки. Изоморфные вещества принадлежат к одному и тому же структурному типу. Это может встречаться среди веществ, обладающих химической связью различного типа. Определяет структурный тип, в конечном итоге, размерный фактор структуры и стехиометрический состав фазы.

Итак, укладка элементов структуры в кристалле (ионной и металлической связи) стремится к минимальному объему и максимальной плотности заполнения. Простейшие упаковки равновеликих сфер, как известно, обладают или гексагональной, или кубической симметрией, так что следует ожидать, что крупные анионы ионных кристаллов, равно как и более электроотрицательные металлизованные атомы фаз металлической связи, образуют одну из плотнейших упаковок, а меньшие по радиусу катионы ионного кристалла располагаются, как и более электроположительные частицы интерметаллида, в порах плотнейшей упаковки, искажая иногда ее вследствие поляризации и сопряженного с ней отклонения ионов или металлизованных атомов от сферической формы. Поэтому можно сформулировать следующее основное правило кристаллохимии: структура кристалла (ионного или металлического) определяется числом структурных единиц



Рис. 4.12. Координационные полиэдры (в скобках указано координационное число):

І — гантель (1); 2 — цепочка (2); 3 — треугольник (3); 4 — квадрат (4); 5 тетраэдр (4); 6 — тетрагональная пирамида (5); 7 — тригональная дипирамида (5); 8 — октаэдр (6); 9 — тригональная призма (6); 10 — одношапочная тригональная призма (7); 11 — пентагональный скаленоэдр (7); 12 — пентагональная дипирамида (7); 13 — куб (8); 14 — кьадратная антипризма (свернутый куб) (8); 15 — тригональный додекаэдр (8); 16 — двухшапочная тригональная призма (8); 17 — трехшапочная тригональная призма (9); 18 — икосаэдр (12); 19 — притупленный (лавесовский) тетраэдр (12); 20 — кубооктаэдр (12); 21 гексагональный кубооктаэдр (12); 22 — ромбододекаэдр (14); 23 — пентагондодекаэдр (2); 24 — притупленный октаэдр (24)

характером плотной упаковки, количеством и качеством заполненных пор и степенью поляризации частиц, слагающих структуру.

Принципиально все структурные типы должны поэтому тяготеть к кубической или гексагональной симметрии. Если последнюю описывать в ортогексагональных осях и проследить за отклонением осевых углов решетки от ортогональности, то окажется, что 95 % низкосимметричных структурных типов не отклоняются от ортогональности более чем на 12°, а 75 % более чем на 6°.

Однако если все структуры (по крайней мере ионные и металлические) основаны на плотных упаковках анионов или более электроотрицательных металлизованных атомов, то при построении моделей структур и их анализе нет необходимости указывать отдельно положения анионов и катионов. Достаточно правильно расположить пространстве анионы, координационно тяготеющие к одному катиону, чтобы знать положение катиона, располагающегося в центре объема, образованного центрами тяжести анионов. Подобный объем называют координационным полиздром, и число его вершин равно координационному числу катиона. Простейшими координационными полиэдрами являются: тетраэдр с координацией 4, октаэдр с координацией 6, куб с координацией 8 и ку-бооктаэдр с координацией 12. Первые два полиэдра характерны для заполненных катионами пор плотной упаковки анионов, а последний есть полиэдр координационного окружения основного узла плотнейшей упаковки. Кубооктаэдры координации 12 существуют в двух вариантах: кубический кубооктаэдр с осью симметрии 4 и гек-сагональный с осью симметрии 3. Координационные полиэдры, распространенные в структурах ионной и металлической связи, изображены на рис. 4.12.

Л. Паулинг сформулировал следующие правила, которым подчиняется структура, описываемая в координационных полиэдрах.

1. Центры тяжести анионов, координационно тяготеющих к одному катиону, образуют координационный полиэдр, полудиагонали которого определяются суммой радиусов аниона и катиона, а число вершин, равное координационному числу катиона, — отношением радиусов катиона и аниона, т. е. размерным фактором.

2. В координационной структуре валентность аниона равна или близка сумме валентных усилий этого аниона с соседними катионами (валентное усилие — отношение валентности катиона к его координационному числу).

3. Наличие общих ребер и в особенности общих граней в координационной структуре снижает ее устойчивость и распространенность.

4. Катионы высокой валентности и низкой координации ' не склонны давать структуры, полиэдры которых имеют общие ребра или грани. 5. Катионное окружение химически идентичных анионов обычно бывает идентичным.

Устойчивость структурного типа по отношению к размерному фактору и смена одного структурного типа другим определяются координационными соотношениями и энергией решетки. Размерный фактор, свойственный координации рассматриваемого структурного типа, близок



Рис. 4.13. Зависимость энергии Маделунга (в единицах e^{2}/R) от размерното фактора для эквиатомных ионных структур B2, B1, B3. [положение прямолинейных участков r_{+}/r_{--} соответствует размерному фактору при котором радиус взаимодействия определяется касанием анионов, т. е. размерному фактору ($\sqrt{3} - -1$) для B2, фактору ($\sqrt{2}$ -1) для B3]

к его нижнему пределу устойчивости. Верхний предел устойчивости близок к идеальному размерному фактору структурного типа со следующим по порядку координационным числом.

Если принять во внимание, что структурный тип устойчив до тех пор, пока энергия его решетки минимальна, а энергию решетки оценивать константой Маделунга, то интервалы устойчивости структурных типов несколько смещаются от положений, задаваемых идеальными размерными факторами (рис. 4.13). Так, устойчивость структурного типа NaCl (упаковка анионов 3C, катионы занимают все октапоры, пространственная группа Fm3m; $\alpha_M = 1,7476$), оцененная из размерных факторов, даст пределы устойчивости 0,415—0,732, та же устойчивость, полученная из энергетических соображений, имеет пределы 0,32—0,71.

Координационная конфигурация, описываемая как многогранник, вершины которого представляют центры тяжести анионов, тяготеющих к катиону, характеризуется следующими основными кординационными соотношениями (координационным числом, размерным фактором):
												К ЦИС	оордина. онное число	Размерный фактор
Треугольник													3	0,150
Тетраэдр .	:												4	0,225
Октаэдр		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	6	0,414
Тригональная		пр	изи	ла	•	•	•	٠	٠	•	٠	•	0	0,524
Пентагональн	ый	I C	ка.	лен	10Э,	др	•		•	•	•	·	8	0.645
1 ОМСОНОВСКИИ Имб		куо		an	111	три	3 M C	2)	•	•	•	•	8 8	0,732
Кубооктаэлр	•	•	•	:	•		·		÷	Ċ		÷	12	1,000
Икосаэдр	•		,		•			,					12	1,236
Лавесовский	по	лиз	эдр	•				•		•	•		12	1,260

4.2. Описание и анализ структурных типов

Описание конкретных структур заменяется в кристаллохимии описанием структурных типов, поскольку конкретные структуры, принадлежащие одному типу, отличаются друг от друга лишь линейными размерами осевых трансляций решетки и величинами тех осевых углов, которые заданы в определении кристаллической системы как скользящие. В основу описания структурного типа положены координационное число и координационный полиэдр как основные характеристики пространственной организации структуры, а также типичная плоская сетка с наивысшей ретикулярной плотностью заполнения L_{hhl} как основная энергетическая характеристика структуры. Потенциал взаимодействия такой сетки составляет более 90 % потенциала взаимодействия решетки, описываемого константой Маделунга. Размерный фактор привлекается к этому описанию как определяющий характер замещения пор в укладках основных (больших) частиц структуры. В кристаллах металлической связи при описании структурного типа указывают электронную концентрацию в качестве характеристики взаимодействия электронного газа с остовами атомов решетки. В стандартном описании структурного типа указывают также пространственную группу, число занятых в элеячейке узлов и базис. Каждому структурному типу ментарной присваивается символ.

Международный символ структурного типа состоит из прописной латинской буквы, большой курсивной цифры и может иметь верхний и нижний индексы. Буквы указывают на стехиометрию структурного типа (A - элементы, B - типы Co стехиометрией AB, C типы AB₂, DO - типы AB₃, DI - типы AB₄; D2 - AB_n, D5 - A₂B₃,D7 - A₃B₄, D8 - A_mB_n, E и F - типы A_mB_nC, H - двойные окислы,L - сверхструктуры, S - силикаты). Большая курсивная цифра(в типах A, B и C) дает порядковый номер структурного типа сданной стехиометрией. Малый нижний цифровой индекс дает номерподтипа, а верхний индекс S - указание на то, что данный структурный тип есть вариант дальнего порядка прототипа с меньшейячейкой.

Описанная символика структурных типов введена в справочнике «Strukturberichte» и в издании «Structure Reports» и не завершена. Нижний цифровой индекс свидетельствует о том, что структура опубликована в этих справочниках (например, LI_0); нижний буквенный индекс (например, $D8_b$) свидетельствует о том, что структ турный тип в это издание еще не внесен. Существуют и другие, альтернативные системы обозначения структурных типов, содержащие больше информации о решетке. Наиболее удачные из них приведены в приложении 8.

Структуры элементов

Из 90 элементов, структуры которых достоверно известны, 68 составляют металлы, 17 — элементы с ковалентной связью, а 5 — благородные газы, в твердом состоянии дающие плотноупакованные кристаллы с ван-дер-ваальсовой связью (см. форзацы книги).



Рис. 4.14. Координационные полиэдры плотноупакованных структур:

а — кубооктаэдр; б — гексагональный кубооктаэдр

56 металлов способны образовывать плотные упаковки той или иной слойности, в том числе 29 образуют гексагональную компактную упаковку 2H (структурный тип A3), 22 — гранецентрированную кубическую плотнейшую упаковку 3C (структурный тип A1), 4 — четырехслойную плотную упаковку $4H(A_m)$ и I — девятислойную ромбоэдрическую плотную упаковку $9R(A_k)$. Число металлов, дающих плотные упаковки, с ростом их слойности резко падает.

Координационное число этих структур 12, координационный полиэдр — кубооктаэдр и его гексагональный аналог (рис. 4.14). Типичные сетки сложены из правильных треугольников, сходящихся по шести к одной вершине. Их символ 3⁶, их индексы {00.1} в упаковках A3, A_k и A_m и {111} в структурном типе A1. Следует особо отметить, что сетки 3⁶ во всех плотных структурах, кроме кубической, складываются в параллельные пачки, а соответствующие сетки в кубической гранецентрированной плотной упаковке — в четыре пачки, перпендикулярные каждой из четырех осей 3 упаковки. Это обеспечивает структурному типу A1 меньшую анизотропию, чем в любой другой плотной упаковке. Размерный фактор плотных структурных типов A1, A3, A_k , A_m равен единице; поры упаковки пустые.

24 металла способны в подходящих условиях (чаще при повы-

шенных температурах) образовывать объемноцентрированную кубическую укладку І (структурный тип А2). Координационное число на первой координационной сфере составляет 8 для структурного типа А2, но вторая координационная сфера с координацией 6 удалена от первой всего на 15 %, так что, учитывая две сферы, можно получить высокое координационное число 14, вполне характерное для металлических структур. Координационным полиэдром является куб для первой сферы или тетрагексаэдр для двух координацион-

ных сфер и координационного числа 14. Характерная для этой структуры плоская сетка {110} по-прежнему треугольна 36, но равнобедренными составлена треугольниками. Шесть пачек таких параллельных сеток перпендикулярны каждой из осей 2 укладки I (размерный фактор равен единице, поры пус-Стандартное описание тые). структурных типов А1, А2 и АЗ приведено ниже.

Пространственную группу международным обозначают символом. Число узлов приводят в числе частиц, а не формульных единиц. Базис дают действующей в относительно пространственной группе системы трансляций. Для получения полного базиса данный в ин-



Рис. 4.15. Разность собственных потенциалов решетки для укладок 2H, 3C, I

формации базис следует сложить почленно с каждой базисной трансляционной тройкой координат. Периоды решетки соответствуют фазе, указанной в скобках. Именем этой фазы часто обозначают структурный тип в целом.

АГ (тип Си)

Кубический: Fm3m; N = 4; a = 3.61 A

базис: (0 0 0; 1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2) +4 Си: 0 0 0 A2 (тип W)

Кубический: *Im3m*; N = 2; a = 3,16 A

базис: (0 0 0, 1/2 1/2 1/2) +2W: 0 0 0

A3 (тип Mg)

Гексагональный: $P6_3/mmc$; N = 2; a = 3,20 A; c = 5,20 A базис: 2Mg: 1/3 1/6 1/4; 2/3 1/3 3/4

Они представляют более 80 % всех известных конкретных металлических структур. Последовательность смены этих структурных типов в периодах и группах периодической таблицы Менделеева определяется, в конечном счете, разностью собственных электростатических потенциалов решетки, т.е. числом электронов. На рис. 4.15 $W_{A2} - W_{A1}$ и представлена разность собственных потенциалов ₩_{A3}—W_{A1} для укладок 2H, 3C и I, вычисленная для переходных металлов в функции числа электронов. Для группы IIIA энергети-чески выгодной оказывается упаковка 2*H*, т.е. структурный тип *A3*, для IVA — упаковка 2*H* или *I* (*A3* или *A2*), для групп V и VI только I (A2). В VII и VIII группах устойчивы упаковки 2Н и 3С (АЗ и А1).

Структуры актинидов, трансуранидов, марганца, олова, индия и ртути отличаются от описанных типичных металлических структур чаще всего по причине различного электронного состояния атомов, слагающих решетку, и реже по причине отклонения многоэлектронного атома от сферической формы.



K414



Рис. 4.16. Координационные полиэдры Франка—Каспера для больших коордипационных чисел, составленные из искаженных тетраэдров (в скобках дано координационное число):

а— икосаэдр; верхний и нижний узлы на оси 5 удалены (12); б— верхний и нижний узлы на оси 6 удалены (14); в— пятнадцативершинник, все узлы изображены (15); в— удален один узел, внизу под центральным (16)

Особый интерес представляют структуры α -марганца и β -урана (структурные типы A12 и A_b). Они построены из четырех структурно различных атомов элемента как по занимаемым правильным системам точек, так и по электронному состоянию. В этих структурах при координационном числе 12 и выше (14 и 16, т.е. при координации, достижимой лишь при укладке неравновеликих сфер) и слож-

ных координационных полиэдрах (см. рис. 4.12 и 4.16) из типичных металлических плоских сеток 3⁶ выпадают некоторые узлы, так что треугольники чередуются в плоскостях (001) с шестиугольниками, вершины которых становятся неравноценными и символ сетки содержит три вида вершин $3636+3^26^2$ и 6³. Выпавшие из бывших сеток 3⁶ узлы образуют вторичную типичную сетку, параллельную данной с символом 3² 434. В типе A_b таких пачек $3636+3^26^2+6^3$ $\div 3^2434$ две, в структуре α-марганца (A12) четыре, причем они развернуты друг от друга на 90[°] и слегка гофрированы.

Типичные ковалентные структуры даны на рис. 4.11. Координационные числа эдесь низки, определяясь правилом 8 — N, где N номер группы; координационные многогранники вырождены в плоскость (за исключением алмазной укладки). Типичные плоские узловые сетки: 3⁶ с крупной петлей у алмаза (A4), 6³ у графита (A9), и мышьяка (A7) и 8²4 для селена (A8) (см. на рис. 4.11 структуры, на рис. 4.5 сетки). При плоской координации структурные типы приобретают слоистый характер, в слое действуют ковалентные связи, между слоями — ван-дер-ваальсовы. Размерный фактор ковалентных структур составляет единицу.

Твердые растворы замещения, возникающие на основе типичных металлических структур, сохраняют при статистическом распределепии их компонентов по узлам решетки растворителя структуру, присущую растворителю, высокие координационные числа, кубооктаэдрические или кубические координационные полиэдры и тригональные типичные плоские сетки 3⁶. Протяженность твердого раствора замещения определяется разностью радиусов компонентов, их упругими свойствами и электронной концентрацией. Условие существования неограниченно протяженного твердого раствора от одного компонента к другому, ему изоморфному, может быть записано в виде неравенства

$$|(r_B - r_A)/r_A| < \sqrt{\frac{3}{8} \pi \frac{kT}{G[r_A(1-x) + r_B x]}} < 0.14,$$

где $(r_B - r_A)/r_A$ — относительное изменение радиусов компонентов; T и G — соответственно температура плавления и модуль упругости сплава, в котором атомная доля компонента B составляет x; k константа Больцмана. Приведенное неравенство справедливо при условии, что электронные концентрации в этих металлических твердых растворах не превысят 1,362 электрона на атом для структурного типа AI или 1,481 э/а для структурного типа A2. Предельный размерный фактор составляет 0,88.

Сверхструктуры. В неупорядоченном твердом растворе трансляционная симметрия соблюдается лишь статистически, а плотность заполнения пространства снижается. Трансляционная симметрия станет вновь возрастает, если узлы в плоских узловых сетках или рядах будут замещены не статистически (рис. 4.17, *a*), а в определенном порядке (рис. 4.17, *б*). При этом в твердом растворе возникнет дальний порядок в расположении атомов обоих компонентов по узлам решетки; причем может измениться трансляционная (рис. 4.17, *a* и *б*) или осевая симметрия (рис. 4.17, *b*). Измениться транслационная симентики. Возникнут новые структурные типы — сверхструктуры. Изменится симметрия типа, определяемая через пространственную группу, еди-

8-119

	Координация Число уз- κ_{AA} : κ_{AB} дов в ячей матрицы и сверхструктуры ке N_{SS}	12 4 a_M	$\kappa_{AB}^{=8}$ 2 $a_{ss}^{=}(a_M V^2)/2$	$\kappa_{AA}^{=4}$ $c_{ss}^{=a}M$	$\kappa_{AB}=6$ $\alpha_{ss}=90^{\circ}54'$	$\kappa_{AA}=6$ 32 $a_{ss}=2a_{M}$	$\kappa_{AB}^{=12}$ $a_{ss}^{=a}M$	для Аи 4 а 55 ⁻²⁶ M	$\kappa_{AB} = 12$ 8 $a_{S} = a_{M}$	для Ti $c_{ss}^{=2a}M$	$\kappa_{AB}^{=12}$ 10 $a_{ss} = \left(a_M \sqrt{10} \right)/2$
верхструктуры	Мотив порядка в сетке 3° и укладка сеток	Матрица 3С(Fm3m)	4^4 $\cdot 4^4$ Cu Au	ABCA	$36_{\rm Lu} + 36_{\rm Pt}$	$A_{\mathrm{Cu}}{}^{\mathrm{B}}_{\mathrm{Pt}} {}^{\mathrm{C}}_{\mathrm{Cu}} A_{\mathrm{Pt}} {}^{B}_{\mathrm{Cu}} {}^{\mathrm{C}}_{\mathrm{Pt}} {}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{Cu}}$	3636 Cu - 3 ⁶	ABCA	$(3636 + 3^2 6^2)_{\rm Al} \ {}^4_{\rm Ti}$	AB ⁺ CA ⁺ BC ⁺ A	(6 ² 3 ² +3 ⁴ 6) Ni 4 ⁴ _{Mo}
ные простые с	Пространст- зеиная группа		<i>14 mmm</i>		R3m		Pm3m		14 <i>]mmm</i>		14 <i>1m</i>
4.2. Основі	Символ в Калания Символ	ι _ν	[² 07		<i>L1</i> 1		LI_2		$D0_{22}$		DI_a
Таблица	Сверхструк- тура		CuAu		CuPt		Cu ₃ Au		Al ₃ Ti		NI'Wo

$v^{ss} = a^{W}$	^{W}v	$a_{ss} = a_M$		$a_{ss} = 2a_M$		$a_{ss} = 2a_M$		w_2 ; w_p	$a_{ss} = a_{M}; c_{ss} = c_M$	$p^{ss} = a^M 3$	$a_{ss} = 2a_M$	$W_{s} = c_{M}$	
	5	7		16	_	16		2	4		8		
для Мо	8(14)	$\kappa_{AB}^{=8}$		$\kappa_{AB}^{=8}$	для Al	$\kappa_{AB}^{=4}$	$\kappa_{AA} = 4$	12	$\kappa_{AB} = 6$	$\kappa_{AA} = 6$	$\kappa_{AB} = 12$	для Сd	
ABıCABCıAıBCABCıABC	Матрица I (1 <i>т</i> 3 <i>п</i>)	44 . 44 Fe . 4Al	A°B°A°	$(3636+3^2 6^2)_{\rm Fe} {}^{44}_{\rm Al}$	A° B° A <mark>1</mark> B ₁ A°	$3^3 \frac{4^2}{Na} \cdot 3^3 \frac{4^2}{Tl}$	A° B° A [°] B [°] A°	Матрица — 2Н (Р6 ₃ /ттс)	4 ⁴ .4 ⁴ Au [.] 4d	ABA	3636 _{Mg} .36	ABA	
		Pm3m		Fm3m	- / · · ·	Fd3m			Pmcm		P6 ₃ /mmc		
;	A 2	B2		D0 .		B32		A3	B19		$D0_{19}$		
		FeAl		Fe _s Al		NaTI			AuCd		Mg _s Cd		

ничные трансляции и число узлов в ячейке, а также конкретные базисы, поскольку мотив порядка определит для каждой сверхструктуры особый способ выделения элементарной ячейки. Простейшие сверхструктуры на основе металлических структурных типов A1, A2, A3 описаны в табл. 4.2. Мотивы порядка, отличающие одну сверхструктуру от другой, складываются из мотивов порядка в плотнейших или плотных сетках 3⁶, из определенной последовательности наслоения которых слагается каждый из типов сверхструктуры.



Рис. 4.17. Воздействие дальнего порядка на трансляционную и топологическую симметрию (*a-e*)

Типичные плотнейшие сетки 36 структурных типов A1 и A3 могут быть уложены из атомов одного сорта (рис. 4.5) или же из атомов разного сорта (рис. 4.18, ∂, е). В первом случае порядок определяется очередностью укладки; так, сверхструктура CuPt(LI1) представляет плотнейшую упаковку ABCA, где слои сеток 3⁶ попе-ременно сложены Си и Рt. Полная упаковочная формула запишется в виде $A_{Cu} B_{Pt} C_{Cu} A_{Pt} B_{Cu} C_{Pt}$, что приведет к удвоению периода а сверхструктуры из-за удвоения трансляции и к потере куби-3⁶_{р.} Во вточеской симметрии из-за неодинаковости сеток 30 И ром случае порядок определяется способом укладки двух сортов в сетке и способом укладки сеток. Так, если в сетке 36 один из трех плотнейших рядов будет состоять из узлов одного сорта (МММММ), а два других — из чередующихся узлов обоих сортов (МNMNMNM) (рис. 4.18, а), то при упаковке по кубическому закону АВСА возникнет сверхструктура CuAu (LI₀), а при упаковке по гексагональному, закону ABA — сверхструктура AuCd (В19). Если же плотные сетки Зе сложены попеременно из параллельных плотных узловых рядов МММММ и MNMNMNM в каждом из трех плотных направлений



Рис. 4.18. Мотивы дальнего порядка в сетках 3⁶

(рис. 4.18, ∂), то возникнут соответственно сверхструктуры Cu₃Au (LI_2) при укладке сеток 3⁶ состава M_3N по кубическому закону или сверхструктуры Mg₃Cd (DO_{19}) при их укладке по гексагональному за-

кону. Мотивы порядка в плотных сетках 36, формирующих многочисленсверхструктуры, мотивам поны и идентичны рядка типичных сеток струканомальных металлов с тур пертем лишь отличием, что сетки вторичные И вичные металлических аномальных структур в пространстве разобшены и представляют пачку из двух параллельных слоев. а в сверхструктурах они вместе образуют одну единственную сетку 36, которая может быть разложена на две сообразно качеству образующих их узлов. Так, сетка 36 состава N₃M (рис. 4.18, а) описывается как сочетание сеток 3636 состава N и сеток 3⁶ с удвоенным шагом состава М (рис. 4.5). Сетка 36 того же состава N₃M (рис. 4.18, е) описывается как сочетание сеток 3636+3262 состава N и сеток 4⁴ состава М. Первая из названных сеток (рис. 4.5) формирует сверхструктуры LI2 и DO19, вторая DO22. Сетка 36 состава MN, порождающая сверхструктуры LI₀ и B19, может быть описана как сочетание двух сеток 44. Типичные сетки 36 структурного типа А2 разложимы



Рис. 4.19. Дальний порядок в плотнейших сетках 3⁶ и символы сеток

на подсетки 4^4 (M) и 4^4 (N) в сверхструктуре FeAl (B2), на подсетки 3636+3²6² (N) и 4⁴ (M) в сверхструктурах Fe₃Al (DO₃) или на подсетки 3³4 (N) и 3³4 (M) в сверхструктурах NaTi (B32) (рис. 4.19). Укладка этих сеток происходит по объемноцентрированному закону; простейшая укладка двухслойная А°В°А° (FeAl B2), позиция В° находится на половине расстояния между позициями В и С плотнейших упаковок. В сверхструктурах Fe₃Al (DO₃) и NaTl (B32) из-за удвоения трансляций упаковочная формула становится четырехслойной $A^{0}B^{0}A^{0}_{1}B^{0}_{1}A^{0}$. Стандартную кристаллохимическую информацию о сверхструктурах представляют в следующем виде: *B2* (тип CsCl) Кубическая: Pm3m; N = 2; a = 4,1 i A базис: Cs: 0 0 0; Cl: 1/2 1/2 1/2 B19 (тип AuCd) Ромбический: *Ртст*; N = 4; a = 3,14 Å; b = 4.85 Å; c = 4.75 Å базис: 2 Au: $\pm (0 \ y \ 1/4); \ y = 0.805$ $2 \text{ Cd}: \pm (1/2 y 1/4); y = 0,315$ B32 (тип NaTl) Кубический: Fd3m; N = 16: a = 7.47 Å базис: (0 0 0; 1/2 1/2 0 L) +8 Na: 0 0 0 1/4 1/4 1/4 +8 Tl: 1/2 1/2 1/2; 3/4 3/4 3/4 DO₃ (тип BiF₃ или Fe₃Al) Кубический: Fm3m; N = 16; a = 6,71 Ă базис: (0 0 0; 1/2 1/2 0 ц) +4 Ві: 0 0 0 +4 F: 1/2 1/2 1/2 $+8 F \pm (1/4 1/4 1/4)$ DO₁₉ (тип Mg₃Cd) Гексагональный: $P6_3/mmc$; N = 8; a = 6.26 Å: c = 5.07 Å базис: 2 Cd: ± (1/3 2/3 1/4) 6 Mg: $\pm (2x, x, 1/4; xx 1/4; x, 2x, 1/4); x = 1/6$ DO₂₂ (тип TiAl₃) Тетрагональный: I4/mmm; N = 8; a = 3.84 Å; c = 8.58 Å базис: (0 0 0; 1/2 1/2 1/2) +2 Ті: 0 0 0 +2 Al: 0 0 1/2 +4 Al: 0 1/2 1/4; 1/2 0 1/4 LI₀ (тип CuAu) Тетрагональный: P4/mmm; N = 2; a = 2.81 Å; c = 3.72 Å базис: Си 0 0 0; Аи: 1/2 1/2 1/2 L1 (тип CuPt) Ромбоэдрический: R3m; N = 32; a = 7,56 A; $\alpha = 90°54'$ базис: 1 0 0 0; 1/2 1/2 0 ц /+16Си: 0 0 0; 1/4 1/4 1/2 ц +16 Pt: 1/2 1/2 1/2; 3/4 3/4 0 J *L1*₂ (тип Cu₃Au) Кубический: Pm3m; N = 4; a = 3.75 Å базис: 3 Си: 1/2 1/2 0 1/2 0 1/2 0 1/2 1/2 Au: 0 0 0

4.3. Основные структурные типы соединений с ионной связью

Поскольку диапазон изменений ионных радиусов шире диапазонов изменений металлических радиусов, то структурные типы соединений ионной связи редко определяются координацией 12 и чаще соответствуют координации 8, 6 или 4, согласно размерным факторам структуры, идеальные значения которого определяются, как извест-



Рис. 4.20. Идеальные топологические размерные факторы для координации: $a-s: 8(R_A/R_X > 0,73); \ e-e: 0,73>R_A>R_X > 0,41; \ \infty: 4 \ 0,41>R_A/R_X > 0,22;$ $u, s: 0,22>R_A/R_X > 0,15; \ \kappa: 2R_A/R_X < 0,15. \ 8(a-s), \ 6(e-e), \ 4(\infty), \ 3(u)$ и 2(κ)

но, геометрией смыкания крупных анионов вокруг меньших по размеру катионов (рис. 4.20). Описание и анализ структурных типов ионной связи проводят обычно при идеальных значениях размерного фактора, когда укладка крупных анионов максимально плотна для данного мотива укладки при сохранении катион-анионного контакта. Для реальных структур это условие не всегда соблюдается, поэтому плотность укладки анионов и форма (но не число вершин) координационного полиэдра могут несколько искажаться.

Идеальному размерному фактору 0,73 соответствует координация 8 и для ионной связи координационный полиэдр — куб. При



Рис. 4.21. Структурный тип *B*2: *А* — анион; *Х* — катион; *а* — начало (в катионе); *б* — начало (в анионе)







.

Рис. 4.22. Структурный тип С1:

а — начало (в анионе); б — начало (в катионе); в — начало (в анионе), структурный тип anti C1 стехиометрии *MN* возникает структурный тип *B2* (CsCl), когда анионы хлора уложены в примитивную кубическую упаковку с типичной сеткой 4⁴, а катионы занимают все позиции кубических пор структуры (рис. 4.21). Координационные полиэдры имеют общие грани, что делает этот структурный тип в условиях ионной связи тем менее устойчивым, чем выше заряд катиона в соответствии с третьим правилом Паулинга.



Рис. 4.23. Структурный тип В1:

А — катион; Х — анион; а — изображение в полиздрах; б — полиздры раздвинуты вдоль оси 4, чтобы можно было увидеть слои октаздров (заполненных) и слои тетраздров (пустых); в — полиздры — октаздры, все ребра которых общие

При стехиометрии M_2N идеальный размерный фактор 0,73 дает начало структурному типу C1 (CaF₂) с той же координацией катиона — 8, тем же координационным полиэдром — кубом и той же типичной плоской сеткой — 4⁴ (рис. 4.22, *a*). Кубы (когда один катион N приходится на два аниона M и, следовательно, занята лишь половина кубических пор) расположены в решетке в шахматном порядке и имеют лишь общие ребра. Если обратить внимание, что координация аниона 4, а базис катионов гранецентрированный кубический (рис. 4.22, *б*), то эту структуру можно было бы описывать как плотнейшую упаковку катионов 3С с занятыми полностью тетраэдрическими порами. Размерный фактор, однако, препятствует плотнейшей укладке катионов. Подобное описание возможно при условии, что 3С позиции будут заняты анионами, а тетраэдрические позиции пор — меньшими по размеру катионами, например, в структуре Li₂S (anti C1), изображенной на рис. 4.22, в. Структуры, в которых анионы и катионы обменялись местами, принято называть



Рис. 4.24. Структурный тип В81:

а — изображение в раздвинутых полиэдрах, положение которых отличается от положения в структурном типе B1; 6 — изображение в узлах с выделением сеток 3⁶; в — координационные полиэдры, описанные ококо катиона (октаэдры с общими гранями); г — координационные полиэдры, описанные около аниона (тригональные призмы); д — изображение в сомкнутых координатах

антитипичными. Так, CaF_2 кристаллизуется в структурном типе флюорита C1, а Li_2S — в структурном типе антифлюорита (anti C1).

Идеальному размерному фактору 0,41 соответствует координация 6 и координационный полиэдр-октаэдр. При стехиометрии MN должны возникать плотнейшие упаковки со всеми занятыми октапорами. Если упаковка будет трехслойной ABCA 3C, то возникнет структурный тип B1 (NaCl), типичные плоские сетки 3⁶ которого будут чередоваться перпендикулярно направлению [111] в последовательности aCeAcBa, где анионные сетки — C, A, B, а катионные a, в, c (рис. 4.23). Если упаковка останется двуслойной, ABA 2H, то полученный структурный тип B8₁ при тех же типичных сетках 3⁶ в положении (00.1) будет уложен в последовательности aBaCa (рис. 4.23, 4.24). Октаэдры анионного окружения имеют в структурном типе B1 (NaCl) все ребра общими; в структурном типе B8₁ (NiAs) общими оказываются грани октаэдров, поэтому тип B8₁ встречается реже, чем тип B1. Ввиду эквивалентной стехиометрии анионные и катионные координационные числа равны друг другу, но в типе B1 (NaCl) одинаковым координационным числам соот-





Рис. 4.25. Структурный тип С4:

а — изображение в узлах; б — изображение в октаэдрах, имеющих два параллельных общих ребра



Рис. 4.26. Структурный тип С5:

a — изображение в узлах; b — изображение в октаздрах, имеющих четыре общих ребра; s — винтовая ось $4_1,$ сложенная октаздрами $0_{\rm s}T$

ветствуют одни и те же координационные полиэдры-октаэдры, в то время как координационные полиэдры в типе B8₁ (NiAs) различны: октаэдру с центром в катионе соответствует тригональная призма с центром в анионе.

Стехиометрия M2N предполагает при том же идеальном размерном факторе 0,41 плотнейшую упаковку, в которой занята половина октаэдрических пор. Если эта упаковка 2Н, то возникает структурный тип C4 (TiO2 — рутил); кислород занимает слегка искаженные положения гексагональной плотной упаковки, а титан располагается в положениях октаэдрических пор, причем занятые и пустые поры чередуются и в типичной плотной сетке 36, и между такими сетками в шахматном порядке. Решетка теряет ось 6 или З и оказывается тетрагональной, так как цепочки октаэдров имеют по два общих параллельных ребра и связаны осью 42 (рис. 4.25). Сетка плотнейшей упаковки занимает положение (111) упаковочная формула aBaCa, но катионные сетки имеют вдвое больший шаг. При упаковке анионов по кубическому гранецентрированному закону ЗС при той же стехиометрии возникает структурный тип С5 (TiO₂ — анатаз), сетка 36 приобретает положение (112). Позиции октаэдрических пор при этом оказываются попеременно занятыми и свободными так, чтобы октаэдры заполненных пор приобрели ось 41 и четыре общих ребра с соседними полиэдрами (рис. 4.26). Последовательность укладки анионных и катионных сеток 36 подобна укладке в типе В1 (NaCl) — aCbAcBa, но катионные сетки имеют вдвое больший шаг. Распространенность структурного типа рутила С4 много выше распространенности типа анатаза как благодаря росту слойности упаковки, так и вследствие увеличения числа общих ребер координационных полиэдров.

Если же при стехнометрии M_2N анионы по-прежнему формируют плотнейшую упаковку, но катионы занимают половину октаэдрических пор так, что пустые поры оказываются все в одном слое 3^6 , то возникают слоистые структуры. Так, если анионы уложены в упаковку 2H, а пустые поры расположены в слое (00.1), то возникает структурный тип C6 (CdI₂) с упаковочной формулой *aBCa*, отличающийся столь четкой слоистостью, что внутри пачки CaB— *I*-Cd-*I* действуют ионные силы, а между пачками ван-дер-ваальсовы (рис. 4.27). Кубическим аналогом этой тригональной слоистой структуры является тип C35 (CdCl₂), где анионы располагаются в *3C* упаковке, а катионы — в октапорах в соответствии с упаковочной формулой *aCAcBCbAB* (рис. 4.28). Из четырех осей 3 структура сохраняет лишь одну, что приводит к пространственной группе *R3m*.

Наконец, идеальному размерному фактору 0,225 отвечают при стехиометрии MN плотнейшие упаковки 2H и 3C с половиной заполненных тетраэдрических пор и координационным полиэдромтетраэдром. Соответственно возникают структурные типы B4 (ZnS вюрцит) и B3 (ZnS— сфалерит), рис. 4.29, 4.30. При этом анионные типичные плоские сетки 3^6 , упаковочные формулы BbCc для типа B4 и AAbBcC для типа B3. Поскольку занята только половина тетраэдрических позиций пор, то шаг сеток аниона и катиона одинаков. Стехиометрия MN_2 при размерном факторе 0,225 приводит к уже описанному типу anti C1 (CaF₂), где анионы уложены в упаковке 3C, а тетрапоры все заняты. Стандартная кристаллохимическая информация о структурных типах ионной связи характеризуется следующим:



Рис. 4.27. Структурный тип С6



Рис. 4.28. Структурный тип С35



Рис. 4.29. Структурный тип В4



Рис. 4.30. Структурный тип ВЗ

B1 (NaCl)

Кубический: *Рт3т*: *N*=8: *a*=5.63 Å базис: (000; 1/21/20)+4Na:000 +4C1: 1/2 1/2 1/2*B2* (тип CsCl) Кубический; *Рт3т*; *N*=2; *a*=4,11 Å базис: Cs: 000; Cl: 1/21/21/2 ВЗ (тип ZnS) — сфалерит Кубический: \overline{F} 43*m*; N=8; a=5,42 Å базис: (000; 1/21/20д)+4S:000 +4Zn: 1/4 1/4 1/4 В4 (тип ZnS) — вюртцит Гексагональный: *P6*₃*mc*; *N*=4; *a*=3,81 Å; *c*=6.23 Å базис: 2Zn: 1/3 2/3 0; 2/3 1/3 1/2 2S: 1/3 2/3 z; 2/3 1/3 (1/2+z); z=3/8 *B8*₁ (тип NiAs) Гексагональный: *P6*₃/*mmc*; *N*=4; *a*=3,61 Å: *c*=5.03 Å базис: 2Ni: 000; 001/2 2As: 1/3 2/3 1/4; 2/3 1/3 3/4 C1 (тип CaF₂) Кубический: Fm3m; N=12; a=5.45 Å базис: (000; 1/21/20 ц) +4Ca :000 $+8F: \pm (1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ C4 (тип ТіО₂) — рутил Тетрагональный: $P4_2/mnm$: N=6: a=4.59 Å: c=2.96 Å базис: 2Ті: 000; 1/2 1/2 1/2 40: $\pm (x \times 0; 1/2 + x, 1/2 - x, 1/2); x = 0.31$ C5 (тип TiO₂) — анатаз Тетрагональный: 14/amd; N=12; a=3.73 Å: c=9.37 Å базис: (000; 1/21/21/2)+4Ті: 000; 1/201/4 +80: $\pm (0.0 z; 1/2.0 (1/4+z) z=1/5$ С6 (тип CdI₂)

Гексагональный: *P3m1*; *N*=3; *a*=4,24 Å; *c*=6,84 Å базис: Cd: 0 0 0; 2*I* : 1/3 2/3 *z*; 2/3 1/3 *z*; *z*=0,25 *C35* (тип CdCl₂)

Ромбоэдрический: $R\overline{3m}$; N=3; a=6,23 Å; $c=36^{\circ}02'$ базис: Cd: 0 0 0; 2Cl: xxx; xxx; x=0,25

4.4.Основные структурные типы соединений с металлической связью

Диапазон изменения металлических раднусов уже изменения ионных раднусов, поэтому не все структурные типы ионной связи удобны для реализации металлической связи. Последняя, как известно, представляет взаимное притяжение свободных электронов (электронного газа) и остовов металлизованных атомов, лишенных этих электронов и, следовательно, несущих положительный заряд. Вследствие высокой симметрии такой связи структурные типы металлической связи обладают высокими координационными числами, мало



Рис. 4.31. Семейства структурных типов металлической связи

отличающимися от единицы размерными факторами и высокой плотностью заполнения пространства.

Структурные типы металлической связи можно подразделить на ряд семейств структурных типов сообразно с преобладающими в каждом семействе координационными окружениями и особенностями связи. Схематически соотношения между этими семействами представлены на рис. 4.31. В порядке увеличения координационного числа среди структур металлических соединений различают следующие семейства структурных типов: 1) тетраэдрические структуры, 2) фазы внедрения, 3) цепные и каркасные фазы, 4) слоистые структуры, 5) фазы типа арсенида никеля, 6) фазы нормальной валентности, 7) электронные соединения, 8) сверхструктуры, 9) фазы переходных металлов, 10) фазы Лавеса. Доля истинно металлической связи, осуществляемой электронным газом в этих соединениях, различна, как и параметры, в которых удобно эту связь описывать. Структурные типы металлической связи обычно группируют в три категории:

I. Фазы нормальной валентности, подобные ионным фазам (1, 4-6).

II. Фазы, структура которых определяется главным образом размерным фактором (2, 3, 10).

III. Фазы, структура которых определяется в основном электронной концентрацией (7, 8, 9).

Фазы нормальной валентности, часто содержащие металлы лишь в качестве одного из компонентов, подобны соединениям ионной связи.

Широко распространенным семейством структурных типов, частично соответствующих нормальной химической валентности, является семейство структурных типов арсенида никеля, простейшим представителем которого служит $B\delta_1$ (рис. 4.23). При несколько разреженной плотной упаковке M узлов существует большое число вариантов возникновения крупных ромбоэдрических пор вследствие слияния октапоры с двумя смежными с ней по грани тетрапорами. Эти вторичные поры могут заниматься дополнительно M узлами, образуя новые типы того же семейства. Слоистые структуры, частично входящие в семейство арсенида никеля, образуются, если октапоры заняты лишь на 50 %, причем вакантные позиции расположены в плоскостях типичных сеток 3^8 , как в типе C6 ионной связи (рис. 4.25).

Фазы, структурные типы которых определяются размерным фактором, не выступают в этих структурах в каких то определимых из положения их в периодической системе валентных состояниях, построены за счет почти чистой металлической связи и в отличие от фаз нормальной валентности лишь изредка имеют структурные прототипы, общие со структурными типами ионной связи. Прежде всего к подобным структурным типам относят фазы внедрения, сформированные переходным металлом в качестве собственно металлического компонента и H, N, C и реже В в качестве второго компонента. Поскольку природа связи в фазах внедрения металлическая, а металлические радиусы H, N, C и В малы и составляют соответственно 0,46 Å; 0,71 Å; 0,77 Å; 0,97 Å, то они могут размещаться в порах плотной упаковки. Если плотная упаковка *A1* или *A3* свойственна самим металлам, а позициии пор заняты статистически неопределенно, то возникают твердые растворы внедрения. Если же занятые позиции пор приобретают трансляционный порядок, то возникают фазы внедрения; слойность плотных упаковок в фазах внедрения может отличаться от слойности упаковки в металле как элементе. Гидриды со стехиометрией *МN* принадлежат к структурному типу *B3* или *B1* сообразно с размерным фактором гидрида. Они построены на *3C* плотной упаковке с занятыми тетра- или октапорами. Карбиды со стехиометрией *MN* принадлежат только к типу *B1*. Карбиды со стехиометрией *M2N* и нитриды *M2N* и *M3N* по-





Рис. 4.32. Семейство фаз внедрения

строены на 2H упаковке с различным порядком в заполнении половины октаэдрических пор С или N (рис. 4.32). Такие нормальные фазы внедрения, построенные из плотнейших сеток 3⁶, возникают в интервале размерных факторов 0,41—0,59. Если размерный фактор выше, то образуются более сложные структуры. В простейших из них плотная упаковка или увеличивает слойность, или осуществляется так, что слои ее оказываются попеременно металлическими или углеродными (рис. 4.32). Более сложные из этих структур ($D5_{10}$ —Cr₃C₂; D8e—Cr₇C₃; DO_{11} —Fe₃C) можно описать как плотную укладку типичных сеток 3^2434 , параллельных плоскостям {010}, или же как укладку сеток $3^34^2+3^6$ (2:1), параллельных {001}. Координация, сохраняя координационное число шесть, становится призматической, отражая смешанную природу связи.

Наконец, одна из самых распространенных групп структурных типов, определяемых постоянным средним размерным фактором, группа фаз Лавеса MN_2 , характеризуется высоким координационным числом (не меньше 12), своеобразным координационным полиэдром







MgZn_z

MgNi₂



MgCu₂



MgZn_z



MgNi₂



Рис. 4.33. Семейство фаз Лавеса

(усеченным тетраэдром или лавесовским полиэдром) (рис. 4.33) и укладкой плотноупакованных слоев 3⁶ (A, B или C), перемежающихся слоями сеток кагоме 3636. (α , β или γ). К этой группе принадлежат структурные типы С14, С15 и С36. Простейшая из этих структур C14 — MgZn₂ представляет параллельную (00.1) упаковку сеток 36 и 3636 в последовательности АВВАСуС (подчеркнуты сетки 36, составленные большими атомами). Тип C15 описывается упаковкой АαАСВβВАСуСВ параллельной (111), а тип СЗб упаковкой. сдвоенной в плоскости (00.1) по отношению к C14 --типу αАВСуСВАαАСВβВСА (рис. 4.31). Идеальный размерный фактор таких структур, при котором меньшие атомы находятся в контакте друг с другом, составляет 1,225. Поскольку в упаковке этих фаз присутствуют сетки кагоме 3636, то и координационный полиэдр, слагающий структуру, должен наряду с треугольниками содержать и шестиугольники. Три слоя 36 содержат два слоя октапор и могут быть изображены как два слоя координационных октаэдров. Если средний слой 36 превратится в слой 3636, т.е. потеряет половину узлов, то вместо четырех соседних октаэдров возникнет один усеченный тетраэдр с двенадцатью вершинами (полиэдр Лавеса). Внутри такого идеально симметричного полиэдра сможет разметиться сфера, диаметр которой отвечает идеальному размерному фактору фаз Лавеса (1,225). Считают, что лавесовская упаковка и лавесовский полиэдр — наипростейший способ плотнейшей упаковки сфер, объемы которых относятся как 2:1 (идеальный размерный фактор для этого 1,260, интервал же устойчивости фаз Лавеса составляет 1,10-1,68). Каждой из фаз Лавеса, как фазе металлической связи, свойственна определенная предельная электронная концентрация. В силу переменной валентности компонентов этих фаз, представляющих переходные металлы, и переменного размерного фактора, определяющего конфигурацию и объем зоны Бриллюэна, электронная концентрация фаз Лавеса со структурами С15 С36 и С14 колеблется соответственно в пределах 1,33-1,80, 1,80-1,90 и выше 1,90 э/а. Лавесовские полиэдры встречаются в качестве кристаллохимического строительного элемента и в ряде других фаз, например в карбиде хрома Cr₂₃C₆(D8₄), где они выполняют пространство кристалла наряду с обычными (кубическими) кубооктаэдрами с координацией 12, а также кубами и квадратными антипризмами с координацией 8 (рис. 4.34).

Фазы, структурные типы которых опредляются главным образом электронной концентрацией, включают сверхструктуры, собственно электронные соединения (фазы Юм-Розери) и фазы, образованные двумя переходными металлами. Фазы Юм-Розери, т. е. β -латуни (A2-B2), γ -латуни ($D8_{1-3}$) и ε -латуни (A3) представляют собою структурные типы, сформированные идеальными или слегка гофрированными сетками 3^6 , уложенными по законам A2, A3, иногда в сочетании с вакантными сетками, доля вакансий в которых меньше таковой в сетках кагоме. Элементарные ячейки этих фаз вырезают из ряда таких параллельных сеток, электронная плотность которых составляют 1,480—1,500 э/а ($\sim 3/2$) для β -фаз, 1,548—1,615 э/а ($\sim 21,13$) для γ -фаз и 1,700—1,750 э/а ($\sim 7/4$) для ε -фаз. Поскольку формируются эти фазы металлами IB группы совместно с металлами групп IIB, IIIB и IVB (реже металлами VIIA и VIII групп совместно с металлами ПВ группы), то стехиометрия фаз переменна (M_mN_n) и определяется электронной концентрацией, порядок расположения узлов M и N частично или полностью отсутствует, а типичные сетки сложены обеими компонентами. Фазы с низкой электронной концентрацией (3/2 у β -латуни) обычно построены из сеток 3^6 в (110) в объемноцентрированной кубической укладке A° B° A° , если размерный фактор меньше 1,045, т. е. принадлежат к структурному типу A2. Они способны упорядочиваться по типу B2. Если же размерный фактор больше 1,045, то при электронной концентрации 3/2 возникают ζ -латуни, построенные из сеток 3^6 в (00.1) в 2H упаковке ABA, т. е. принадлежат к структурному типу A3. Они так



Рис. 4.34. Кубический карбид хрома *D8*₄(Cz₂₃C₆):

а — происхождение большого кубооктаздра из куба и шести антипризм; б — координационные связи в структуре D84 (совместная укладка больших и малых кубооктаздров с лавесовскими усеченными тетраздрами)

же способны к упорядочению по типу *B19*. Немногочисленные фазы с электронной концентрацией 3/2 и размерным фактором 1,06 имеют структуру типа β -марганца (*A13*), если содержат переходный металл в качестве одного из компонентов.

Фазы Юм-Розери с электронной концентрацией 21/13 чаще всего относятся к типу γ -латуней ($D8_1$, $D8_2$, $D8_3$). Обычно эти типы опи-сывают как производные от типа A2 (рис. 4.35). Действительно, если 27 ячеек А2 составят куб с утроенным к А2 ребром, то в пределах такой большой ячейки окажутся 54 узла. Структура у-латуни отличается от положения этих 54 узлов лишь существованием двух вакансий — в вершине и в центре большой ячейки — и небольшими сдвигами остальных 52 узлов вдоль направлений [111]. В пределах семейства типы D8₁, D8₂ и D8₃ различаются стехнометрией, конкретным покомпонентным базисом, величиной сдвига от положения А2 прототипа и характером трансляций. Координационные соотношения в семействе у латуней истолковывают различно. Если смещения от положений А2 невелики, то структурный тип разложим вдоль (110) на сетки 36 типа I и параллельные им сетки 36+346 (2:1), учитывающие вакансии. Координационные числа в разных узлах составляют 11, 12 или 13, смотря по положению петли 6 в франк-касперовском полиэдре. Если же смещения позиций А2 значительны, то типичные сетки как 36, так и 36+346 оказываются гофрированными и частично взаимопроникающими. Структуру оказывается удобнее описывать в кластерах, т.е. таких группах узлов, которые выполняют, повторяясь закономерно, базис фазы. Кластер, содержащий два концентрических тетраэдра, октаэдр и кубооктаэдр, свойственен ү-латуни D83 (рис. 4.34, в). Центр такого кластера — вакансия, число узлов в нем 26. В латуни два таких кластера на ячейку с центрами в 000 и 1/2 1/2 1/2. Последние определения структур латунных фаз показывают, что ү-латуни способны к дополнительному упорядочению как по вакансиям, так и по узлам.

Фазы Юм-Розери с электронной концентрацией 7/4 э/а, как правило, полностью разупорядочены и принадлежат к структурному типу A3, т. е. представляют упаковку сеток 3^6 в порядке ABA вдоль (00.1). С ростом электронной концентрации отношение осей c/a структуры существенно меняется. Немонотонность этого изменения свидетельствует о том, что с каждой из гексагональных фаз со структурой A3, имеющих электронное происхождение, связано особое взаимодействие сфер Ферми и зон Бриллюэна, что подтверждается отсутствием взаимной растворимости ζ -латуней (3/2 э/а) и ϵ -латуней (7/4 э/а), а также ϵ -латуней и η -латуней (2 э/а), т.е. фаз со



структурой A3 (Mg), соседствующих с ними на диаграмме состояния. В системах электронных соединений, в которых второй компонент не двухвалентен и не принадлежит к элементам со структурой A3, следующее за ε-латунью соединение часто имеет структуру В8 (иногда со значительным количеством вакансий или со сложным дальним порядком) и имеет электронную концентрацию 5/2 э/а. В таких системах иногда дальний порядок проявляет и ε-латунь (рис. 4.36).

Среди двухкомпонентных фаз, оба компонента которых являются переходными металлами, различают фазы, чей стехиометрический состав более или менее постоянен, и фазы, имеющие переменный стехиометрический состав (рис. 4.37). Из фаз постоянной стехиометрии, описанных выше, переходные металлы часто образуют фазы Лавеса (C14, C15, C36), сверхструктуры (в особенности с длинным периодом порядка DO_{22} , DO_{23} , DO_{24} и β -латуни (A2-B2). Характерным признаком названных металлических соединений является то, что они, за исключением β -латуней, построены или укладкой типич



Рис. 4.36. Электронная концентрация и отношение осей с/а латуней со структурой АЗ

ных сеток 3⁶, разбитых на подсетки дальним порядком, или же укладкой чередующихся плотных тригональных сеток 3⁶ попеременно с сетками кагоме 3636.

В фаз, свойственных числе преимущественно переходным металлам, чей стехиометрический состав изменяется в необычайно широких пределах, наиболее распространенной является σ-фаза (D8bFeCr). Прототип этой неполностью упорядоченной фазы, формула которой изменяется от M₄N до MN₄, представляет описанная выше структура $\beta - UA_b$. Характерно, что размерный фактор мало отличается от единицы (0,93-

1,15), координационные числа велики (12, 14 и 15 для разных позиций), а электронная концентрация, хотя и колеблется в интервале 6,3—7,2 э/а, но ее среднее значение (6,93 э/а) хорошо согласуется с вычисленной из зонных представлений величиной (6,97 э/а) для суммы s+d электронов. Это сходимость позволяет рассматривать σ -фазы как своеобразные электронные соединения.



Рис. 4.37. Семейства σ-фаз и фаз переходных металлов

Структурные мотивы, свойственные о-фазе, повторяются, усложняясь в ряде бинарных и тройных фаз, формируемых переходными металлами, в тройных P и R фазах и в деойных μ и χ фазах D85 и А12 (рис. 4.38). Размерные факторы и здесь близки к единице (1,02—1,12), координационные числа также велики, (12, 14—16), а электронная концентрация близка к 7,0 э/а (теоретически электронная концентрация должна расти в ряду A15-σ-μ-х). Фаза A12 аналогично σ-фазе имеет прототипом структуру элемента α-марганца (A12) и представляет, как и σ-фаза, структуру с неполным дальним порядком в первичных сетках 3636+3²6²+6³ (σ) и полным дальним порядком во вторичных сетках 3²434 (0). Наконец, те же типичные первичные сетки характерны для µ-фаз M₆N₇ D8₅. Сетки 3⁶, 6³ и 3636 укладываются для получения этого структурного типа в последовательности АВβВbВβВСАаАаАаАВСуСсСуС (подчеркнуты слон больших атомов), насчитывающей 24 слоя, параллельно (00.1). Следует отметить, что звено этой упаковки вВСА есть строительный элемент фаз Лавеса. Семейство структурных типов, к которому принадлежит о-фаза, отличается от классических плотных упаковок не только наличием франк касперовских координационных полиэдров (рис. 4.16), отсутствующих в обычных плотных упаковках, но и формой полиэдра: кубооктаэдры (рис. 4.12, 20, 21) в этих фазах сменяются икосаэдрами (рис. 4.12, поз. 18) и лавесовскими усеченными тетраэдрами (рис. 4.12, поз. 19).

Среди фаз с фиксированным стехиометрическим составом особое место принадлежит структурному типу A15 (Сг₃Si), являющемуся основным сверхпроводящим структурным типом. Первичные гексагон-тригональные сетки $3^{26^2}+3636$ (W) чередуются с вторичными сетками $4^{4(\aleph)}$ (рис. 4.39). Формула упаковки в плоскости (001) имсет вид $W^{\alpha} \varkappa W^{\beta} \varkappa$. Размерный фактор составляет 0,91—1,08, координация 12 и 14, электронная концентрация 4/5 э/а в большой зоне.

Как видно из рис. 4.35 (А - компонент типа А2 или А3, а В типа А1), при переходе за эквиатомный состав структурные типы, наиболее распространенные среди переходных металлов, представляют фазы Лавеса С14, С15, С36 (MgZn2, MgCu2, MgNi2) и сверх- DO_{19} (Co₃W), DO_{22} (TiAl₃), DO_{23} (ZrAl₃), структуры типов DO24 (TiNi3). Эти структуры описаны выше; следует только указать, что электронные концентрации их, вычисленные из больших s+dзон, составляют для типов C14, C15 и C36 соответственно 5,25; 5,85 и 4,83 э/а. Что же касается сверхструктур, то известно, что для типа L12 следует ожидать электронной концентрации s+d, меньшей 8 э/а; для типа DO19 — такой же или большей (8,5 э/а), а для длиннопериодных сверхструктур типов DO22, DO23 и DO24 8,75 э/а. Описание сверхструктур дано в табл. 4.2. Новыми типами являются DO24 и DO23. Поскольку электронная концентрация имеет тенденцию расти с увеличением слойности упаковки, она должна повышаться в ряду DO₁₉—DO₂₄—DO₂₂—DO₂₃.

Наконец, один из наиболее внимательно изучаемых в последнее время структурных типов $D2_d$ (CaCu₅) (рис. 4.40), являющийся структурным типом большого семейства магнитных материалов, представляет укладку сеток 3⁶, разбитых на две подсетки: 3⁶—Са и 6³—Си попеременно с сетками кагоме 3636—Си (в отсутствие усложнения, накладываемого порядком внутри сетки 3⁶, при такой упаковке возникают фазы Лавеса). Если же осложненные порядком сетки укладывать параллельно (00.1) в соответствии с двухслойной формулой укладки Ааα, то возникают структуры с координацией по большему атому 20 в широком интервале размерного фактора, изменяющегося в пределах 1,24—1,62. Этот структурный тип можно рассматривать принадлежащим к семейству σ-фаз, поскольку в μ-фазе присутствуют звенья того же типа укладки аАα.

Структурные типы, свойственные соединениям переходных металлов, реже других структурных типов слагаются из плотноупакованных сеток 3⁶ в простой плотной их укладке. Высокие координационные числа, свойственные им, достигаются укладкой пачек из различных гексагон-тригональных сеток типа 3636 (а), 3^{26^2} + +3636 (W) или $3636+3^{26^2}+6^3$ (о), менее плотных вторичных сеток типа 4^4 (х), 3^2434 (о) и реже пентагональных вторичных сеток. При условии близости размерного фактора к единице это дает высокую плотность заполнения пространства и почти постоянные значения электронной концентрации.

Кристаллоструктурные и кристаллохимические сведения о структурах соединений металлов приведены в приложениях 8 и 9. Задания к раздели I

1. Определить системы трансляций структур с базисами:

a) 2A: 0 1/2 0; 1/2 0 1/2;

6) 4A: xyz; $\overline{xyz} \frac{1}{2+x} \frac{1}{2-y} \overline{z}$; $\frac{1}{2-x} \frac{1}{2+y\overline{z}}$;

B) 2A: 1/2 0 0; 0 1/2 1/2;

2B: 0 0 1/2; 1/2 1/2 0.

2. Почему в числе независимых систем трансляций Браве отсутствует система, центрирующая одновременно две координатные плоские сетки (А и В, А и С, или В и С)?



Рис. 4.38. Семейство σ-фаз (D8_в,

3. Структура индия описывается металлофизиками как A6 Іп 4 Іп: 000, 1/21/204; a=4,58Å, c=4,94Å; N=4. Определить пространственную группу и матрицу перехода к кристаллографически корректной установке (для плоских узловых сеток и узловых рядов).









6-R₂X





, D8, A12)

4. Для структуры моноклинного кристалла указана ячейка I, базис 2A: 0 0 0; 1/2 1/2; N = 2. Преобразовать эту ячейку в моноклинную базоцентрированную. Найти соответствующее преобразование осей и индексов.

5. Показать графически, что из трех осей, связанных теоремой Эйлера, все три должны быть поворотными или же две инверсионными и одна поворотной (но не все три инверсионными).



Рис. 4.39. План структурного типа A15 (Cr₃Si)

6. Почему плоскость *а* невозможна в ромбических кристаллах с решеткой *A*, *B* или *C*? При какой решетке она возможна? Чем отличаются две соседние параллельные плоскости *d*?

7. Где будет располагаться центр инверсии, возникающий при пересечении зеркальной плоскости и поворотной оси второго поряд-



Рис. 4.40. План структурного типа D2 _d(CaCu₅)

ка; при пересечении той же плоскости и винтовой оси второго порядка? Почему центр, образованный при пересечении зеркальной плоскости и винтовой оси 4₂, совпадает с точкой пересечения этих элементов симметрии?

8. При описании некоторых несовершенных кристаллов с решеткой F удобно рассматривать их с помощью гексагональной ячейки Н. Выразить графически алгебраически векторы И Н через ячейки векторы ячейки F. Вывести матрицу преобразования индексов плоскостей этих решеток

при переходе от одной элементарной ячейки к другой. Найти соотношение объемов и ячеек и число узлов в каждой из них (то же задание для перехода *I—H*).

9. Построить стандартную сетку [001] β -олова (A5Sn, 14/amd; a = 5,28Å, c = 3,12Å; N = 4). Показать положение гномостереографических проекций совокупностей {110}, {101}, {112}, {211}, {221}, {212}, {310}, {301}, {031}. Установить, с какими угловыми смещениями связан переход β -олова в α -олово (A5-A4).

10. Построить гномостереографическую проекцию сетки (163) μ -фазы ($D8_5$; $\overline{R3m}$; a=9,02 Å, $\alpha=30^{\circ}31'$) в гексагональной установке с осью проекций [00.1]

11. Построить ячейку Вигнера — Зейтца для базоцентрированной системы точек α -урана (A20; Cmcm; a=2,85Å, b=5,87Å, c=4,95Å, N=4. $4U:[000; 1/21/20]\pm(0y1/4)$, где y=0,105) и соответствую шую зону Бриллюэна [то же задание для тригональной системы точек висмута (A7; $\overline{R3}m$; a=4,74 Å; $\alpha=57^{\circ}14'$; $N=2\cdot 2Bi$; $\pm(xxx)$, x=0,237].

12. β -олово (см. задачу 9) имеет базис 000; 1/21/21/2; 0 1/21/4; 1/203/4. Построить проекцию четырех смежных ячеек на плоскость (001). Вычислить главные межатомные расстояния, описать координацию и вычислить рентгеновскую плотность. Показать следы плоскостей (110) (210), (320), вычислив для них абсолютную ретякулярную плотность.

13. Структура цементита Вестгреном (1936 г.) описана как принадлежащая к пространственной группе Pbnm; a=4,51Å, $b=5,08\text{\AA}$, c=6,73Å; N=16. Базис C-4C: $\pm (x \ y \ 1/4)$, $\pm (1/2-x \ 1/2+y \ 1/4)$. Ряд источников указывает пространственную группу Pnma. В чем отличие этих данных? Как записать базис C в этой установке? Чему равны скользящие координаты базиса C в этой установке, если по Вестгрену они составляют: x=0,47, y=0,86?

14. Покажите, что структура германия A4 (a=5,65Å, N=8) не имеет трансляционно плотных направлений [то же задание для галлия A11; Abma; a=4,53Å, b=4,51Å, c=7,64Å; N=8. 8Ga: [000; 01/21/2] (\pm (x 0 z; 1/2+x1/2z), где x = 0,079, z = 0,153].

15. Определив симметрию гексагональной компактной упаковки, решить, изменится ли она при заселении всех октаэдрических пор. Установить пространственную группу структуры, у которой вдоль оси 3 гексагональной компактной упаковки слой заполненных октаэдров чередуется со слоем пустых. Записать базисы и структурные типы в обозначениях ASTM и SB. Дать формулы укладки и индексы первичных сеток 3⁶.

16. В структуре ReB_3 четырехслойная компактная упаковка сложена атомами Re и частью атомов B, причем первые образуют слои типа *г*, вторые *k*. Установить пространственную группу и базис структурного типа, если остальные атомы B расположены в октаэдрических порах.

17. В структурном типе A7 (см. задачу 11) угол ромбоэдра составил 60°. Как изменилась пространственная группа? Как она изменится, если, кроме того, скользящая координата x составит ровно 1/4? 18. Можно ли ожидать, что МоО и ВеО будут изоморфны? К каким структурным типам эти окислы могут принадлежать?

19. В структуре стехиометрического состава AB_2C_4 компонент С образует плотную упаковку. Координационное число A=4, B=6. Каков тип занятых пор? Какая часть пор заполнена?

20. Плотность изоморфных меди и золота составляет соответственно 8,96 и 19,3 г/см³. Вычислить металлические радиусы Си и Аu.

21. Структурный тип C7 (MoS_2 может быть описан базисом 2Mo: 0 0 0; 2/3 1/3 1/2; 4S: 0 0 1/2+z; 0 0 1/2-z; 2/3 1/3 z; 2/3 1/3 z и гексагональной системой. Установить формулу упаковки вдоль направления [00.1], сравнить со структурным типом C1, дать полную кристаллохимическую информацию об этом структурном типе и корректный кристаллохимический базис с началом в \overline{I} (z=0,37).

22. Кристалл вюстита FeO (*B1*) содержит 76,08 % (по массе) Fe. Его плотность 5,613 г/см³, а период решетки a=4,2816Å. Содержит ли этот кристалл вакансии по железу или межузельные ионы кислорода? Какова их концентрация?

23. Структурный тип DO_{24}^{2} (TiNi₃) описывается как $P6_{3}/mmc = 5,10$ Å, c = 8,30Å; N = 16. Базис: 2Ti: 000; 001/2; 2Ti: 1/32/3 1/4; 2/31/33/4. 6Ni: 1/200; 01/20; 1/21/20; 1/201/2; 01/21/2; 1/21/21/2. 6Ni: $\pm (x 2x 1/4; \overline{2x x 1/4}; x x 1/4)$. Он представляет сверхструктуру к плотной упаковке. Дать индексы и символ типичной сетки, ее разбивку на подсетки и формулу укладки. К какому структурному типу эта фаза является сверхструктурой?

24. Структурный тип $C11_b$ (MoSi₂) (14/mmm; a=3,20Å, (c==7,86Å; N=6. Базис (0 0 0; 1/2 1/2 1/2) +2Mo: 0 0 0; 4Si: $\pm \pm$ (0 0 z) при z=1/3 можно рассматривать как сверхструктуру к протактинию или как укладку сеток А⁰ и В⁰ 3⁶. Построить структуру, указать типичные сетки, их индексы, разбивку на подсетки (если это действительно сверхструктура) и формулу укладки.

25. Фаза MoNi₄($D1_a$; I4/m; a=5,73 Å, c=3,55 Å; N=10. Базнс (0 0 0 1/2 1/2 1/2) + 2Mo: 0 0 0; +8Ni: 8Ni: ± (x y 0); + (y x 0), где x=0,40, y=0,20, есть сверхструктура к типу A1. Построить структуру, дать матрицу перехода от установки A1 к установке $D1_a$, указать индексы типичной сетки и разбивку ее на подсетки.

Раздел П

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВЕЩЕСТВОМ И ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛАМИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Глава 5

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ

5.1. Природа рентгеновских лучей. Их спектры

Рентгеновские лучи, применяемые в физических исследованиях и в технике, получают с помощью рентгеновских трубок, линейных ускорителей и бетатронов¹. Длина волны характеристических рентгеновских лучей составляет 10^{-5} — 10^{-9} мм, а лучей спектра торможения электронов 10^{-5} — 10^{-12} мм.

Чрезвычайно малые длины волн рентгеновских лучей, соизмеримые с межатомными расстояниями в твердых и жидких телах (и даже намного меньшие этих расстояний), обусловливают своеобразные свойства этих лучей и, в частности, замечательную способность проходить сквозь непрозрачные для световых лучей объекты.

Преломление рентгеновских лучей существенно отличается от преломления света. Коэффициент преломления у рентгеновских лучей при переходе из вакуума или воздуха в твердое тело (или жидкость) меньше единицы, причем разность 1— $v = \delta$ очень мала.

Если длина волны λ выражена в ангстремах, то $\delta = 2,71 \cdot 10^{-6} \lambda^2 \rho \Sigma p_i z_i / \Sigma p_i A_i$, где A_i , z_i и p_i — атомный вес, номер и атомная доля *i*-того компонента, а ρ — плотность вещества.

Для рентгеновских лучей с их малыми длинами волн поверхность любого тела является шероховатой. Вследствие того, что рентгеновские лучи практически не могут преломляться, но способны проникать внутрь любого тела, обычное зеркальное отражение этих лучей невозможно — они могут испытывать только диффузное рассеяние².

В рентгеновской трубке разность потенциалов между катодом и анодом-мишенью (десятки-киловольт) ускоряет электроны, бомбардирующие анод. Возникающее при этом излучение состоит обычно из тормозной и характеристической составляющих.

Излучение со сплошным спектром (тормозное излучение). Особенности этого излучения определяются раз-

² При падении рентгеновских лучей на твердое тело под малым углом (около 0,5°) к поверхности наблюдается явление полного внешнего отражения (аналогичное полному внутреннему отражению света), которое, в частности, используется при создании «рентгеновских микроскопов».

ностью потенциалов между анодом и катодом U и током через трубку (рис. 5.1, *a*).

При торможении электронов на аноде их кинетическая энергия переходит в энергию одного или (последовательно) нескольких квантов: $mv^2/2 = eU = hv + p$, где p — энергия, которую имеет электрон после первого столкновения с атомом. Величина p может меняться от



Рис. 5.1. Спектральные кривые:

а — сплошной спектр, б — характеристический спектр (Мо-анод) на фоне сплошного

0 до eU. Если p=0, то излучается квант максимальной энергии $hv_0 = hc/\lambda_0 = eU$ и $\lambda_0 = hc/eU = 12,4/U$; здесь λ выражена в ангстремах, а U — в киловольтах.

Если $p \neq 0$, то испускаются фотоны меньших энергий. Непрерывная бомбардировка анода электронами сопровождается появлением совокупности квантов с разной энергией, которые воспринимаются как непрерывный поток лучей с различными длинами волн. Максимальной интенсивности соответствует длина волны спектра $\lambda_{max} = 1,5\lambda_0$.

Общая мощность тормозного рентгеновского излучения P зависит от порядкового номера анода $z: P = 1.5 \times 10^{-6} izU^2$ (здесь U, кВ, i, мА), а коэффициент полезно-

го действия рентгеновской трубки $\eta = P/iU = 1,5 \cdot 10^{-6} zU$, что составляет около 2 % для трубки с анодом из вольфрама при U = 200 кВ*.

Распределение интенсивности излучения в пространстве неоднородно, максимальная интенсивность направлена (в зависимости от ускоряющего напряжения) под углом 3—10° к зеркалу анода, нормального пучку электронов.

Характеристический спектр рентгеновских лучей. Характеристический спектр возникает при определенном ускоряющем напряжении U₀, зависящем от атомного

Таблица 5.1. Длины волн основных линий К-серии, края полосы поглощения и потенциал возбуждения некоторых элементов

Элемент		Длина вол н	ны спектрал ий, А	лны осы пог- А	л воз- я серии,	
	z	a2	- α,	β ₁₂	Длина во края поло лощения,	Потенциа буждения кв
Al Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ge Zr Nb Mo Ru Rh Pd Ag La W Au Pb U	$\begin{array}{c} 13\\22\\23\\24\\25\\26\\27\\28\\29\\30\\32\\40\\41\\42\\44\\45\\46\\47\\57\\74\\79\\82\\92\end{array}$			$\begin{array}{c} 2,51381\\ 2,38434\\ 2,08480\\ 1,91015\\ 1,75653\\ 1,62075\\ 1,50010\\ 1,39229\\ 1,29522\\ 1,12904\\ 0,70187\\ 0,66591\\ 0,63244\\ 0,57266\\ 0,54579\\ 0,52073\\ 0,49722\\ 0,3282\\ 0,18439\\ 0,15914\\ 0,14624\\ 0,11169\\ \end{array}$	7,951 2,497 2,269 2,070 1,896 1,743 1,608 1,489 1,381 1,283 1,116 0,689 0,653 0,620 0,560 0,563 0,620 0,560 0,533 0,509 0,487 0,318 0,155 0,141 0,109	$1,55 \\ 5,0 \\ 5,5 \\ 6,0 \\ 6,5 \\ 7,1 \\ 7,7 \\ 8,3 \\ 8,9 \\ 9,7 \\ 11,1 \\ 18,0 \\ 19,0 \\ 20,0 \\ 22,1 \\ 23,2 \\ 24,4 \\ 25,5 \\ 38,7 \\ 69,3 \\ 80,5 \\ 87,6 \\ 115 \\ 15 \\ 15 \\ 15 \\ 15 \\ 15 \\ 15 \\ $

* Формула применима для U≤1000 кВ.

номера материала анода; положение спектральных линий при изменении режима работы трубки не меняется.

На рис. 5.1, б показана коротковолновая часть характеристического спектра молибдена, возникающая на фоне тормозного излучения.

В табл. 5.1 приведены значения длин волн и потенциалов возбуждения характеристических спектров некоторых элементов.



Рис. 5.2. Схема возникновения характеристических рентгеновских лучей (модель Бора, радиусы орбит даны не в масштабе)

Появление характеристического спектра легко объяснить на основании квантовомеханических представлений о строении атома.

Ускоренные в трубке электроны могут «выбить» тот или иной внутренний электрон атома анода (рис. 5.2). Возникновение электронной вакансии переводит атом в возбужденное состояние с временем существования около 10^{-8} с. Атом может вернуться в невозбужденное состояние путем самопроизвольного заполнения вакансии электроном с внешнего уровня. Избыток энергии выделяется в виде кванта рентгеновского излучения с энергией, равной разности энергий электрона на внешнем и вакантном уровнях. При выбивании электронов с L-уров-
ня (появляется K_{α} -излучение) или с M-уровня (появляется K_{β} -излучение). При этом возникает наиболее коротковолновая K-серия рентгеновского спектра.

Если вакансия возникает на *L*-уровне, появится *L*-серия и т. д. Очевидно, для возникновения всей серии необходимо возникновение электронной вакансии на данном энергетическом уровне атома. Чтобы летящий к аноду электрон мог выбить электрон данного уровня, его энергия должна быть равна или больше энергии связи электрона уровня с ядром:

$$eU \ge \varepsilon (n, l, j) = Rhc \frac{M_z}{M_z + m_0} \left[\frac{(z - \sigma_1)^2}{n^2} - \frac{\alpha^2 (z - \sigma_2)^4}{n^4} \times \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right],$$
(5.1)

где R = 109737,3 см⁻¹— постоянная Ридберга; *n*, *l*, *j*—главное, азимутальное и внутреннее квантовые числа $(j = l + 1/2; l = 0, 1, 2 \dots n - 1); M_z, m_0$ — массы ядра и электрона; σ_1 , σ_2 — постоянные полного и внутреннего экранирования соответственно; $\alpha^2 = -5,33 \cdot 10^{-5}$ — безразмерная постоянная.

Из формулы (5.1) следует, что при возвращении атома в невозбужденное состояние путем перехода электрона с уровня на уровень испускается рентгеновский квант с энергией $hv = hc/\lambda = \varepsilon (n_1, l_1, j_1) - \varepsilon (n_0, l_0, j_0)$; здесь индекс 1 относится к конечному, а 0— к исходному состоянию электрона.

Пренебрегая вторым (малым) членом в квадратных скобках выражения (5.1), получим $hc/\lambda \simeq Rhc(z - \sigma_1)^2 (n_1^{-2} - n_0^{-2})$, что является выражением закона Мозли для характеристического спектра.

В соответствии с правилами отбора возможны только такие переходы, при которых квантовые числа изменяются определенным образом. Например, для наиболее интенсивных линий спектра (дипольные линии) $|\Delta l|=1$; $|\Delta j|=0$ или 1; $\Delta n\neq 0$. Для K-уровня n=1; l=0; j=1/2, а для L-уровня n=2; l=0 и 1 и j=1/2 или 2/2. Поэтому, хотя L-электроны имеют три различных энергетических состояния, возможны только два перехода в соответствии с правилами отбора. При этих переходах возникают K_{α_1} - и K_{α_2} -составляющие K-серии (дипольный дублет).

Кроме дипольных линий, в спектре есть и более слабые квадрупольные линии. Их правило отбора: $\Delta l=0$ или 2; $|\Delta j|=0,1$ или 2.

Необходимо отметить, что в соответствии с принципом неопределенности энергетические уровни (термы) имеют конечную ширину

10-119

(так, у золота экспериментально найденная ширина K-уровня 54 эВ, ширина L-уровней составляет от 4 до 9 эВ). Благодаря этому имеют некоторый «разбег» по энергиям и кванты одной и той же спектральной линии, а сама линия — конечную ширину, соизмеримую с междублетным расстоянием. Ширина линий K-серии уменьшается с увеличением атомного номера элемента.

Относительная интенсивность линий спектра определяется вероятностью перехода между уровнями. Для наиболее часто используемой К-серии отношения $I_{\alpha_i}:I_{\alpha_i}:I_{\alpha_i}:=100:50:20, a \lambda_{\alpha_i}:\lambda_{\beta_i}==1,09.$

Абсолютная интенсивность спектральных линий зависит от тока *i*, проходящего через трубку, и от напряжения *U*. По данным экспериментальных исследований, для лучей *K*-серии интенсивность определяется уравнением $I = \varkappa i (U - U_0)^n$, где U_0 — потенциал возбуждения серии, а показатель $n = 1, 6 \div 2$.

Для структурного анализа весьма существенно так подобрать напряжение на рентгеновской трубке, чтобы отношение интенсивности линий К-серии и максимальной интенсивности являющегося фоном сплошного спектра было максимальным. Опыт показывает, что это требование удовлетворяется при $U = (3 \div 4) U_0$.

В связи с тем, что характеристические лучи К-, L- и отчасти М-серий возникают при переходах электронов на внутренних уровнях атома, энергия электронов на которых практически не зависит от степени ионизации атомов, длины волн характеристического спектра практически одинаковы независимо от того, какие соединения данный атом образует 1. Поэтому, если разложить в спектр характеристическое рентгеновское излучение, образующееся при возбуждении мишени, состоящей из атомов разного сорта, то по наличию спектральных линий тех или иных элементов можно определить качественный, а по их интенсивности количественный элементный состав мишени. Всего проще спектр можно получить, направляя на монокристалл, у которого параллельно поверхности расположены плоскости (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl}, полихроматическое излучение, которое «отражается» от монокристалла в соответствии с законом Вульфа-Брэгга (см. гл. 6): 2d_{hkl} sin ϑ = = nλ, где θ — угол, под которым на кристалл падает рентгеновское излучение. Поворачивая кристалл (меняя Ф), можно добиться «отражения» излучения с разной длиной волны.

Рентгеноспектральный анализ широко применяется в технике, а отечественная промышленность выпускает рентгеновские анализаторы-квантометры, позволяющие одновременно определять до 18 элементов. Принципиальная схема рентгеновского спектрографа с плоским кристаллом показана на рис. 5.3.

Флуоресцентное излучение. Атомы мишени могут перейти в возбужденное состояние (т. е. образовать вакансию на внутреннем электронном уровне) и при бомбардировке рентгеновскими фотона-

¹ Меняется лишь форма спектральной линии — тонкая структура спектра. Эффект используется для изучения структуры уровней энергии электронов.

ми с энергией $hv \ge \varepsilon_n$ (ε_n — энергия электрона на *n*-том уровне). При этом, очевидно, мишень испускает так называемое флуоресцентное излучения — характеристическое излучение, соответствующее переходу электронов на вакантный уровень. Ясно, что тормозного излучения при этом нет. Максималыная длина волны «первичного»излучения, которая еще вызывает возбуждение флуоресцентного из-



Рис. 5.3. Схема рентгеновского спектрографа с вращающимся кристаллом:

П — проба-мишень; К — кристалл;

 Д — детектор рентгеновского излучения; S₁, S₂, S₃ — днафрагмы

лучения данной серии, называется граничной (или краем полосью поглощения) и может быть рассчитана из выражения (5.1), так как $p^{v}r = hc/\lambda_{rp} = \varepsilon (n, l, j).$

Переход в невозбужденное состояние может сопровождаться испусканием не фотона, а электрона. Этот безизлучательный переход называется вторичным фотоэффектом или Оже-эффектом, а соответствующие электроны — Оже-электронами. Так как энергетический спектр этих электронов определяется разностью энергий разных энергетических состояний атома, он также является «паспортом» данного сорта атомов, как и характеристическое рентгеновское излучение. Интересно, что вероятность Оже-эффекта для атомов с z < 33 даже выше, чем вероятность излучательных переходов.

5.2. Поглощение рентгеновских лучей

Проходя через вещество, рентгеновские лучи вызывают. ионизацию атомов, возбуждение в них флоуресцентного (вторичного) излучения и образование Оже-электронов. Эти процессы ответственны за поглощение рентгеновских лучей. Кроме того, интенсивность лучей, проходящих через вещество в направлении падающего пучка, уменьшается из-за рассеяния его электронами вещества по всем направлениям. Наконец, рентгеновские кванты оченьбольшой энергии (hv>1 МэВ), пролетая около ядер, вызывают появление электронно-позитронных пар. Bceэто уменьшает интенсивность проходящего пучка тем больше, чем толще пронизываемый им слой вещества.

Общий закон, количественно определяющий ослабление любых однородных лучей в поглощающем эти лучи веществе, можно сформулировать так: в равных толщинах одного и того же однородного вещества поглощаются равные доли энергии одного и того же излучения. Ес-



Рис. 5.4. К выводу основного sakoна ослабления рентгеновских лучей



Рис. 5.5. Зависимость массового коэффициента фотоэлектрического поглощения рентгеновских лучей τ/ρ в Ge и Аg от длины волны λ

ли интенсивность лучей, падающих на вещество, обозначить через I_0 , а интенсивность их после прохождения через пластинку из поглощающего вещества толщиной в t—через I_t , то этот закон можно выразить так: $dI/I = -\mu dx$ (рис. 5.4). Тогда

$$-\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = \mu \int_{0}^{t} dx, \ I_t = I_0 \exp(-\mu t).$$
 (5.2)

Постоянная величина μ представляет собой натуральный логарифм числа, характеризующего уменьшение интенсивности при прохождении лучей через слой данного вещества единичной толщины: $\mu = \ln (I_0/I_{t=1})$, называется линейным коэффициентом ослабления или полным линейным коэффициентом поглощения лучей.

Теоретически всегда $I_t > 0$, но при большом коэффициенте поглощения (например, $\mu = 100$) уже несколько миллиметров вещества практически полностью задерживают лучи.

Способность вещества ослаблять лучи характеризует толщина так называемого слоя половинного поглощения

*i*_{1/2}, т. е. слоя, вдвое ослабляющего интенсивность лучей. Из (5.2) *I*₀/*I*_{11/2} == 2 и *t*_{1/2} == ln2/μ=0,693/μ. Число элементарных актов (рассеяния, выбивания фотоэлектронов и т. д.), приводящих к потере энергии пучком рентгеновских лучей, пропорционально числу атомов, находящихся на пути лучей. Пучок лучей сечением 100 мм² на пути в 10/ρ мм пронизывает 1 г вещества, а в 1 г данного вещества независимо от его агрегатиого состорыя ного состояния, температуры, давления, под которым оно находится, всегда содержится одно и то же число атомов. Очевидно, для лучей данного спектрального состава потеря интенсивности на пути в $1/\rho$ — постоянная величина. Поэтому в справочных таблицах фигури-руют всегда значения не линейного коэффициента ослаб-ления μ , а так называемого «массового» коэффициента μ/ρ , характеризующего потери на пути в 10/ ρ мм.

Ослабление интенсивности происходит фотоиз-за электрического поглощения и рассеяния (образованием электрического поглощения и рассеяния (образованием электронно-позитронных пар можно пренебречь для лучей, испускаемых обычными рентгеновскими трубками). Эти процессы независимы, поэтому линейный и массовый коэффициенты ослабления являются суммой коэффициентов поглощения и рассеяния: $\mu = \tau + \sigma$; $\mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho$.

Как показано ниже (см. гл. 6), величина σ/ρ≈ $\approx 0.2 \text{ см}^2/\text{г} = 20 \text{ мм}^2/\text{г}$. Поэтому $\mu/\rho \simeq \tau/\rho + 0.2$ для чисто-го элемента. Для сложных веществ выполняется закон аддитивности $\tau/\rho = \Sigma (\tau/\rho)_i p_i$, где $p_i - доля$ (по массе)

і-того элемента.

Кривые, приведенные на рис. 5.5, показывают зависи-мость массового коэффициента поглощения в серебре и германии от длины волны монохроматических рентгенов-ских лучей; по мере уменьшения длины волны падает и коэффициент поглощения. Однако при некоторых значе-ниях длины волны (λ_{K}) коэффициент поглощения резко возрастает, а затем вновь убывает с уменьшением длины волны по тому жа заком волны по тому же закону.

Длины волн, при которых происходит скачкообраз-ный подъем кривой (край полосы поглощения), равны, как показывает опыт, длинам волн у границы возбужде-ния K-серии германия и серебра (K-скачок) $\lambda_K = 12.4/U_0$. Аналогичные скачки поглощения дают другие серии.

Лучи большей, чем λ_к, длины волны не могут выбить

К-электроны и поэтому поглощаются лишь вследствие выбивания L- и M-электронов, на что идет гораздо меньшая доля энергии первичного пучка. Как только энергия первичного кванта становится достаточной для возбуждения K-серии, происходит очень большая дополнительная затрата энергии, из-за чего коэффициент поглощения растет скачком. За пределами скачка поглощения, связанного с возбуждением вторичного характеристического излучения в поглотителе

$$\tau/\rho = c z^n \lambda^3$$

(5.3)

Здесь с, n — константы.

Значения коэффициентов τ/ρ для всех элементов и применяемых излучений можно найти по специальным номограммам или в таблицах приложения 10.

Скачок на зависимости τ/ρ от λ используется для ослабления K_{β} -составляющей характеристического спектра. На пути лучей ставят поглотитель, для которого $\lambda_{K\alpha} < \lambda_K < \lambda_{K\beta}$. Тогда коэффициент поглощения K_{β} -излучения будет в несколько раз больше, чем K_{α} .

При подборе материала фильтра можно пользоваться данными табл. 5.1 или эмпирическим правилом $z_{\text{анода}} = 1 = z_{\text{фильтра}}$.

Ниже приведены характеристики фильтров для основных излучений, применяемых в рентгеноструктурном анализе. Толщина фильтра t выбрана так, чтобы после фильтрации K_{β} -линия спектра была в 50 раз слабее $K_{\alpha_{n}}$:

Анод	• •	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Мо	Ag
z		24	26	27	28	29	42	47
Фильтр	• •	v	Mn	Fe	Co	Ni	Zr	Pđ
t · 10 ³ , мм		9	10	11	12	12	60	46
$I_{t\alpha}/I_{0\alpha}$	•••	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,7

5.3. Основы рентгеновской и у -дефектоскопии

Зависимость τ/ρ от z (в формуле (5.3) значение n близко к 3) используется в рентгеновской дефектоскопии — просвечивании деталей рентгеновскими лучами с целью обнаружения дефектов: пор, трещин, инородных включений и т. п. Для увеличения проникающей способности в дефектоскопии применяется жесткое излучение трубок (трубки с вольфрамовым анодом и U до 200 кВ), бетатронов или γ -лучи радиоактивных изотопов. На рис. 5.6 приведена принципиальная схема рентгеновского просвечивания. Та же схема (только с другим источником лучей) используется в ү-дефектоскопии.

Лучи от фокуса 1 рентгеновской трубки попадают на детектор рентгеновских лучей (в данном случае фотопленку) 4, пройдя через контролируемое изделие 2. В соответствии с законом ослабления интенсивность 1 лучей, действующих на фотопленку, определится по формуле

 $I = I_0 \exp{(-\mu t)}.$

Пусть в изделии имеется порок — включение 3, для которого линейный коэффициент ослабления лучей µ'. лучей Если путь СКВОЗЬ включение обозначить через t (для простоты будем считать его одинаковым по всему объему включения). то интенсивность лучей, попадающих фотопленна ΚV $I' = I \exp[-\mu (D-t)] \times$ $\times \exp(-\mu' t) = I_0 \exp[-\mu D] +$ $+ (\mu - \mu')t$].

Таким образом, интенсивность лучей, прошедших сквозь здоровую часть изделия, будет отличаться от интенсивности лучей, на пути которых оказалось включение.



Рис. 5.6. Принципиальная схема контроля просвечиванием:

1 — фокус рентгеновской трубки (или радиоактивный источник); 2 просвечиваемое изделие; 3 — «тяжелое» включение; 3' — раковина; 4 фотопленка

Соотношение этих интенсивностей (контрастность рентгенограммы)

$$K = I'/I = \exp[-\mu D + (\mu - \mu') t]/\exp(-\mu D).$$

Если $\mu' > \mu$ (тяжелое включение), то на рентгенограмме (т. е. негативе, снятом в рентгеновском излучении) будет видно светлое пятно на темном фоне.

Если $\mu' < \mu$ (легкое включение), то на рентгенограмме будут видны темные пятна на светлом фоне. Наиболее резкие пятна получаются, очевидно, при $\mu' \approx 0$ (раковины, поры, трещины и другие пустоты в изделии). Для этого случая

$$K = I'/I = \exp{(-\mu t)}.$$

При рассмотрении рентгенограммы, снятой с тела, имеющего на поверхности выступы или впадины, следует иметь в виду, что выступы на ней изобразятся так же, как тяжелые включения, а впадины — как легкие. Поэтому при съемке разнотолщинных (фигурных) изделий их засыпают или заливают компенсатором — веществом, у которого µ почти равно µ детали. Тогда рентгенограм-



Рис. 5.7. Схема просвечивания для определения местоположения дефекта

ма здоровой части будет иметь одинаковое почернение независимо от конфигурации изделия.

Очевидно, задача контроля изделий будет выполнена тем лучше, чем меньше минимальные размеры дефектов, выявляемых при рассмотрении рент-Выраженная генограмм. R процентах по отношению к толщине просвечиваемого изделия минимальная величина (в направлении луча) выявляемого по рентгенограмме дефекта называется процентуальной чивствительностью $P = (t_{min}/D) \times$ ×100 %. Чем меньше P, тем лучше рентгенограмма. Основные факторы, влияю-

ющие на процентуальную чувствительность: плотность почернения в ответственных частях рентгенограммы (оптимум для глаза 1,2---2,0); жесткость примененного излучения (влияет на $\mu-\mu'$); величина фокуса рентгеновской трубки; фокусное расстояние; действие вторичного (преимущественно рассеянного) излучения, возникающего при просвечивании в объекте.

Последние три фактора влияют на интенсивность фона рентгенограммы и величину полутеней у изображений дефектов.

Часто для улучшения процентуальной чувствительности приходится увеличивать продолжительность экспозиции, уменьшая производительность труда работников рентгеновской лаборатории, пропускную способность лаборатории и удорожая тем самым контроль. Очевидно, чрезмерное увеличение экспозиции, хотя оно и сопровождается улучшением качества рентгенограммы, может сделать рентгеновский контроль экономически неприемлемым. Практически в большинстве случаев нецелесообразно применять рентгеновскую дефектоскопию при выдержках больше 20—30 мин.

Определение глубины залегания дефекта. Рентгенограмма, как и снимок с помощью γ -лучей, представляет линейную проекцию объема детали на плоскость рентгеновской пленки. Координаты местоположения дефекта в этой плоскости можно определить непосредственным измерением по негативу. Однако часто важно знать третью координату дефекта в направлении рентгеновского луча (т. е. расстояние дефекта от внешней поверхности детали, прилегающей к кассете с пленкой). Для этого необходимо получить на одной и той же пленке две рентгенограмы, снятые при разном положении источника лучей. Принцип такой съемки ясен из схемы рис. 5.7. В рассматриваемом случае деталь снимают дважды, смещая рентгеновскую трубку после первого снимка в направлении, параллельном плоскости пленки, на расстояние D. При этом изображение дефекта смещается на расстояние d. Если расстояние от фокуса трубки до фотопленки равно H, то высота дефекта по отношению к пленке x определяется, очевидно, из пропорции x/(H-x) = d/D.

Обе рентгенограммы можно снимать на одну и ту же пленку одновременно из двух источников излучения (например, двух рентгеновских трубок или двух ампул с радиоактивным препаратом).

5.4. Применение эффекта фотоэлектрического поглощения для регистрации рентгеновских лучей. Детекторы рентгеновского излучения

Ионизационная камера. Рентгеновские лучи, проходя через газ, вызывают его ионизацию. Если в ионизированном газе помещены электроды, то при приложении напряжения между ними возникает электрический ток. Это повторяется всякий раз, когда в межэлектродный промежуток попадает квант рентгеновского излучения. Так работают ионизационные детекторы рентгеновского излучения. Поглощение одного кванта вызывает ионизацию нескольких сотен атомов. Например, практически независимо от длины волны рентгеновского и у-излучения на образование одной пары ионов в воздухе тратится одна и та же энергия — около 33 эВ (таким образом, один квант лучей с энергией в 10000 эВ может вызвать образование 300 пар ионов). В связи с этой особенностью ионизации была выбрана единица, характеризующая дозу рентгеновских лучей, — рентген. Рентгеном называют дозу рентгеновского излучения, вызы-



Рис. 5.8. Зависимость амплитуды импульсов A (в числе электронов) от напряжения (V) на электродах ионизационного счетчика

вающую появление в одном кубическом сантиметре воздуха (в 1,293 · 10⁻³ г) одной абсолютной электростатической единицы количества электричества (3,3 · 10⁻¹⁰ Кл).

Под действием приложенного к электродам напряжения ионы и электроны перемещаются к катоду и аноду. Если напряжение достаточно высокое (больше V₀, рис. 5.8), то величина протекающего через ионизационную

камеру тока зависит только от числа квантов, попадающих в камеру в единицу времени, и их энергии.

Чувствительность измерений ионизационной камерой при атмосферном давлении мала, она равна $(1-2)10^2$ имп/мин, поэтому такую камеру в настоящее время применяют редко (в дозиметрической аппаратуре, а также для контроля интенсивности первичного пучка).

Ионизационные счетчики. кривой после V₁ Подъем происходит за счет ударной ионизации. Эффект ионизации столкновением (ударной ионизации) чрезвычайно велик. Уже при небольшом увеличении напряжения по сравнению с V_1 электрон, летящий по направлению к аноду, разбивает молекулу газа; после первого столкновения к аноду летят уже два электрона; после следующего столкновения число их вновь удваивается и после n столкновений их будет уже 2ⁿ, так что десять столкприводит к образованию новений примерно 1000 пар ионов.

Электрическое поле в камере неоднородно, всего сильнее оно у анода, а слабее у внутренней поверхности цилиндра. Поэтому при переходе напряжения через точку V₁ разряд возникает лишь у поверхности анода. Чем

больше напряжение, тем больше толщина прилегающего к аноду газового слоя, в пределах которого происходит этот процесс, тем больше число n и, следовательно, тем больше коэффициент газового усиления (H). При H, равном 1000, один квант рентгеновского излучения образует 358 000 пар ионов. Если паразитная емкость счетчика C = 10 пкФ, то на аноде возникает скачок напряжения в несколько милливольт; такой скачок после

Рис. 5.9. Ионизационный пропорциональный счетчик:

1 — металлический катод; 2 анод (вольфрамовая нить диаметром 0,1 мм); 3 — окно из Ве; 4 — изоляторы



усиления импульсным усилителем с коэффициентом усиления, равным нескольким тысячам, можно легко зарегистрировать.

напряжение на пропорциональном Если счетчике. так называют ионизационный счетчик, работающий в этом режиме (рис. 5.9), стабилизировано, амплитуда импульса на выходе усилителя окажется пропорциональкванта. Интенсивность ной энергии регистрируемого регистрируемого излучения измеряется скоростью счета: числом импульсов, зарегистрированных в единицу времени: продолжительность каждого импульса около 0,5 мкс. Если напряжение на электродах превышает V_{3} , то коэффициент газового усиления достигает 106-107, и возникает самостоятельный разряд. Его продолжительность 150—300 мкс. Независимо от величины энергии ионизирующей частицы или кванта в счетчике Гейгера-Мюллера (так называется счетчик, работающий в режиме $V_3 - V_4$) возникает скачок напряжения в десятки вольт.

Сцинтилляционный счетчик (рис. 5.10) представляет собой сочетание люминесцентного кристалла (Nal с примесью активатора Tl) и фотоэлектронного умножителя $(\Phi \ni Y)$.

Проникая в сцинтиллятор, квант вызывает вспышку, тем более интенсивную, чем больше поглощенная в сцинтилляторе энергия частицы. Свет, попадая на катод фотоумножителя, выбивает с его поверхности *n* фотоэлектронов. Каждый из них проходит первый каскад прибора и выбивает с ближайшего промежуточного электрода (первого динода) R (на схеме R=2) вторичных электронов, так что на второй динод попадает $R \cdot n$ электронов, на третий динод $R^2 \cdot n$ и до анода фотоумножителя доходит, испытав усиление в m каскадах, $R^m n$ электронов. Величина R^m и представляет собой коэффициент усиления фотоумножителя. Современные фотоумножители состоят из 8-15 каскадов, их полное усиление



Рис. 5.10. Сцинтилляционный счетчик: 1 — сцинтиллятор; 2 — диноды ФЭУ; 3 — анод; 4 — фотокатод

доходит до 10⁷—10⁸. На каждый каскад подается напряжение 150—200 В; общее напряжение на фотоумножителе 600—2000 В.

На выходе ФЭУ возникает импульс напряжения, пропорциональный энергии регистрируемого кванта; для K_{α} -излучения меди амплитуда около 0,01 В. Для регистрации импульсов необходим усилитель с усилением порядка тысячи.

Полупроводниковый детектор является диодом с p—n-переходом. К нему приложено в непроводящем направлении напряжение смещения, что расширяет слой, обедненный носителями заряда, т. е. чувствительный объем для регистрации ионизирующего излучения.

В результате ионизации в этом объеме образуются пары электрон — дырка, которые разделяются электрическим полем. Это приводит к возникновению на емкости, включенной в цепь счетчика, электрического заряда, величина которого пропорциональна энергии поглощенного кванта.

Импульс напряжения, снимаемого с нагрузочного сопротивления, на которое разряжается емкость, регистрируется электронной схемой. Материалом для полупроводникового счетчика служат кристаллы Ge или Si.

Счетчики такого типа находят особенно широкое применение при рентгеноспектральном анализе, где используется для бескристальной (энергетической) дисперсии рентгеновских характеристических спектров.

Основными характеристиками счетчиков являются: эффективность — отношение числа сосчитанных квантов к числу квантов, попавших в входное окно; мертвое время — время, в течение которого счетчик, зарегистрировавший квант, нечувствителен к следующему; собственфон --- определяет нижний порог измеряемой ный интенсивности и амплитудное разрешение. Амплитуда импульсов на выходе пропорционального, сцинтилляционного и полупроводникового счетчиков пропорциональна энергии кванта, попавшего в счетчик. Однако эта закономерность носит статистический характер. При попадании в счетчик квантов строго монохроматического излучения, имеющих одинаковую энергию, на выходе счетчиамплитуды получаются импульсы, которых ков распределены по закону Гаусса. Параметры этого распределения определяются приближенно средним числом фотоэлектронов, порождаемых в фотокатоде сцинтилляционного счетчика (25 для кванта СиКα-излучения), средним числом первичных ион-электронных пар, образующихся в пропорциональном счетчике (358 для СиКа-кванта в ксеноне), количеством пар электрондырка в полупроводниковом счетчике. Соответственно среднее квадратичное отклонение для этих распределений составит $\sigma = \sqrt{n}$. Полуширина $a = 2,36 \sigma$ и ампли-тудное разрешение $W = 2,36 \sigma/n$. Очевидно, что для другого излучения разрешение изменится на множитель где Е — энергия квантов этого излучения, $V E_{Cu K_{\alpha}}/E$, а $E_{CuK_{\alpha}}$ — энергия квантов CuK_a -излучения.

Чем меньше величина амплитудного разрешения, тем более узкий участок спектра можно выделить, пропуская только импульсы с амплитудами в выбранном интервале (канале).

В табл. 5.2 приведены основные характеристики счетчиков. При сравнении счетчиков различных типов следует иметь в виду, что счетчики Гейгера — Мюллера в современной рентгеновской аппаратуре уже не применяются.

•	Эффекти	вность, %	я,		Амплитудное разрешение, % Си K_{lpha}	
Тип счетчика	СиКа	MoK _a	Мертвое врем мкс	Собственный фон, имп/мин		
Гейгера — Мюл- лера ¹	60	30	150300	50—100		
Пропорциональ- ный ¹ Сцинтиляционный	60 >90	30 >95	<1 <1	$3-20 \\ 5-30$	$15-20 \\ 50-60$	
Полупроводнико- вый	80	80	1—5		3—5	

Таблица 5.2. Основные характеристики счетчиков

¹ Обычный наполнитель для газовых счетчиков — аргон.

Фотографическая регистрация рентгеновских лучей основана на образовании в зернах эмульсии атомов металлического серебра.

Светочувствительная эмульсия фотопластинки или фотопленки представляет собой слой желатины, в котором рассеяны мелкие кристаллы галоидных солей серебра (AgBr и в небольшом количестве AgI).

Проявление пленки — своеобразный усиливающий процесс, в результате которого благодаря восстанавливающему действию проявителя группа из нескольких атомов серебра разрастается до тех пор, пока все зерно эмульсии, на которое подействовал рентгеновский квант, не восстанавливается до металлического серебра. Коэффициент усиления для крупнозернистых эмульсий может доходить до 10¹⁰—10¹².

Во время процесса фиксирования фотопластинки непроявленные зерна серебряных солей растворяются, непрозрачные же кристаллы металлического серебра остаются в эмульсии, обусловливая ее почернение.

Величина $D = \lg I_0/I$ (I_0 и I — интенсивность света, падающего и прошедшего через негатив) служит мерой почернения и называется *плотностью почернения или* почернением (рис. 5.11).

Отношение почернения эмульсии к величине энергии, подействовавшей на единицу площади (т. е. к произве-

дению интенсивности рентгеновских лучей I на продолжительность освещения τ , называемому также экспозицией), характеризует *чувствительность* пленки. Отрезок D_0 , отсекаемый на оси ординат, служит мерой почернения «вуали», всегда имеющейся на негативе.

Обычно чем чувствительнее эмульсия, тем больше ее вуаль. Почернение вуали свежих рентгеновских пленок

Рис. 5.11. Кривая плотности почернения эмульсии рентгеновской пленки для рентгеновских и у-лучей:

 $D \rightarrow$ плотность почернения; $I \cdot \tau$ -произвольные единицы



для структурного рентгеновского анализа не должно превышать 0,2. При длительном хранении фотопластинок и пленок вуаль усиливается (особенно рентгеновских пленок высокой чувствительности) и может сделать их негодными.

Чувствительность рентгеновских пленок измеряется в «обратных рентгенах» (величина, обратная числу рентгенов, необходимых для создания плотности почернения, равной единице).

Контрастностью снимка называют величину $K = D/[lg(I\tau)]$. Для рентгеновских пленок наибольшая контрастность при D = 1,2-2,0, где плотность почернения уже не зависит линейно от поглощенной в эмульсии энергии (см. рис. 5.11).

Для увеличения чувствительности рентгеновской пленки толщину эмульсионного слоя увеличивают, нанося эмульсию с обеих сторон основы.

Жесткие лучи поглощаются эмульсией даже двуслойной пленки лишь незначительно. Поэтому часто прибегают к усилению прямого действия рентгеновских лучей действием световых лучей, возникающих при их прохождении через некоторые прозрачные соли (например, вольфрамат кальция).

Задания к гл. 5

1. Учитывая только К-серию, изобразить графически спектр, испускаемый трубкой с анодом из эквиатомного сплава Ті—Nb, при ускоряющем напряжении 15 и 30 кВ. 2. Найти отношение интенсивности характеристического спектра к сплошному в трубке с анодом из Fe (U=25 кB, n=1,6).

3. Подобрать материал и толщину β-фильтра для Со К-излучения, который ослабляет интенсивность β-излучения в 10 раз.

Во сколько раз этот фильтр ослабит І Ка?

4. Рассчитать, во сколько раз увеличится эффективность пропорционального счетчика при его заполнении криптоном вместо аргона. Регистрируемое излучение Мо K_{α} .

5. Найти толщину защиты из свинца, ослабляющую интенсивность рассеянного излучения трубки с анодом из молибдена в 100 раз. То же для трубки с анодом из хрома.

6. Определить толщину фольги сплава Cu+10 % (по массе) Al, если после прохождения через нее интенсивность CuKα-излучения ослабляется в 6 раз.

7. Найти состав сплава Fe—Al, если фольга из него толщиной 0,005 мм ослабляет интенсивность Сг K_{α} -излучения в 4 раза.

8. Показать (качественно) изменение вида сплошного спектра, изображенного на рис. 5.1, а, после прохождения через толстый слой вещества (флуоресцентное возбуждение в мишени не учитывать).

9. Найти минимальное напряжение на рентгеновской трубке, необходимое для рентгеноспектрального анализа по К-серии (флоуресцентное возбуждение) сплава Си—Al.

Глава 6

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ КРИСТАЛЛАМИ. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДИФРАКЦИИ

Атомная структура вещества изучается с помощью анализа картины дифракции, т. е. распределения интенсивности рассеяния объектом излучений с достаточно малой длиной волны. С помощью дифракционных методов анализируют строение вещества в газообразном (строение молекул) и конденсированных состояниях. При изучении кристаллической структуры эти методы дают сведения о характере правильного периодического расположения частиц, образующих кристаллическую решетку, и о нарушениях этой периодичности (дефектах кристаллического строения).

В настоящее время широко используют дифракцию рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Принципы формирования дифракционной картины для них одинаковы, так как они опираются на общую теорию интерференции когерентно рассеянных лучей. Однако имеются существенные различия в интенсивности интерференционных максимумов, связанные с величиной амплитуды рассеяния каждого вида излучения одиночным рассеивающим центром.

рентгеновских лучей Значения амплитуд рассеяния рассматриваются в разделах 1 и 2, электронов — в гл. 11 и 19. а нейтронов — в гл. 11.

Выводы данной главы во всем, что не касается интенсивности интерференционных максимумов, являются общими. Также общим является и принцип вычисления интенсивности упругого (когерентного) рассеяния любого излучения группой центров с рассеивающей способностью f.

Рассмотрим это рассеяние в кинематическом приближении, т. е.:

1. Пренебрегаем взаимодействием рассеянных волн с падающей волной и ослаблением последней из-за рассеяния.

2. Рассматриваем только однократное рассеяние.

3. Пренебрегаем поглощением в кристалле как падающей, так и рассеянной волн.

Допущения оправданы, если рассеивают кристалл малого объема и (или) с малой рассеивающей способностью центров f.

Если же рассеивающая способность центров велика или рассенвает достаточно совершенный кристалл большого размера, то уже нельзя пренебречь взаимодействием падающей и рассеянных волн. Это взаимодействие учитывается динамической теорией (см. гл. 7). В результате взаимодействия происходит ослабление интенсивности интерференционных максимумов по сравнению с той величиной, которая дается расчетом в кинематическом приближении. Ослабление интенсивности называют экстинкцией.

Эффект экстинкции необходимо учитывать в случае дифракции электронов даже на малых кристаллах, так как амплитуда рассеяния для них примерно в 100 раз больше, чем для рентгеновских лучей. При дифракции рентгеновских лучей экстинкционные эффекты становятся заметными, если области совершенного строения имеют размеры более 0,5 мкм. Учет поглощения (допущение 3) рассмотрен в разделе 2 гл. 7.

Чтобы найти результирующую амплитуду излучения, рассеянного объемом V, найдем разность фаз $\Delta \phi$ волн, рассеянных любыми двумя центрами в направлении точки наблюдения M (рис. 6.1). Обозначим $\overline{k_0}$ и \overline{k} единич-11 - 119

ные векторы в направлении падающей и рассеянной волны и, так как $r \ll R$, то AM = BM = R, и эти направления параллельны, то

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (AN - BP) = \frac{2\pi}{\lambda} (\bar{k} - \bar{k}_0, \bar{r}) = 2\pi (\bar{K} \bar{r}).$$

Вектор $\overline{K} = (\overline{k} - \overline{k}_0) / \lambda$ обычно называют вектором дифракции или вектором рассеяния (см. рис. 6.3).



Рис. 6.1. К вычислению амплитуды рассеяния двумя центрами

Суммарная амплитуда от двух рассеивающих центров A и B $Y(\overline{K}) = f_A + f_B \exp[-2\pi i (\overline{Kr})]$, а от всего объема V

$$Y(\bar{K}) = \sum_{j} f_{j} \exp\left[-2\pi i \left(\bar{K} \,\bar{r}_{j}\right)\right]. \tag{6.1}$$

Пусть плотность одинаковых рассеивающих центров в объеме V дана функцией $\rho(\vec{r})$. Тогда амплитуда волн, рассеянных объемом dV, пропорциональная $\rho(\vec{r})$, в направлении вектора дифракции \vec{K} равна $Y(\vec{K}) = \int_{V} \rho(\vec{r}) \exp[-2\pi i(\vec{K}\vec{r})] dV(\vec{r})$ и с учетом того, что вне

объема V значение $\rho(\bar{r}) = 0$, можно расширить пределы интегрирования и получить выражение (6.2), которое представляет собой интеграл Фурье:

$$Y(\overline{K}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\overline{r}) \exp\left[-2\pi i (\overline{K}\overline{r})\right] dV(\overline{r}),$$

$$I(\overline{K}) = |Y(\overline{K})|^{2}.$$
 (6.2)

Амплитуда рассеянного излучения $Y(\overline{K})$ является Фурье-трансформантой плотности рассеивающих центров $\rho(\overline{r})$ в объеме V.

Другими словами, распределению рассеивающих центров с плотностью $\rho(\vec{r})$ отвечает пакет волн, обладающих набором векторов \vec{K} .

Как известно, интеграл Фурье обратим, поэтому плотность рассеивающих центров в объеме V является Фурье-трансформантой пакета волн, т. е.

$$\rho(\bar{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(\bar{K}) \exp\left[2\pi i \left(\bar{K}\,\bar{r}\right)\right] dV(\bar{K}). \tag{6.3}$$

Экспериментально возможно измерение $I(\vec{K}) = |Y(\vec{K})|^2$, поэтому изучение интенсивности рассеянного излучения в *K*-пространстве¹ позволяет определить квадрат модуля Фурье-трансформанты распределения рассеивающих центров в объеме *V*, т. е. дифракционный эксперимент является природным Фурье-анализатором этого распределения.

Рассмотрим теперь подробно рассеивающую способность атома по отношению к рентгеновским лучам. Очевидно, что рассеяние атомом складывается из рассеяния рентгеновских лучей электронами и рассеяния ядром. Как будет показано ниже, интенсивность последнего пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностью первого.

Проведем сперва анализ рассеяния одним электроном, затем рассмотрим рассеяние атомом как группой свободных электронов без учета интерференции лучей, рассеянных каждым электроном, и, наконец, учтем эту интерференцию в разделе 2.

6.1. Рассеяние свободным электроном

Под действием падающего электромагнитного излучения электрон колеблется с частотой, равной частоте колебания электрического вектора электромагнитного поля падающей волны.

В момент времени t напряженность E электрического вектора $E = E_0 \cos \omega t$, где E_0 — амплитуда напряженности электрического вектора; ω — частота колебаний поля (отсчет времени ведется с момента, когда фаза колебаний поля равна нулю).

Движения электрона под действием поля описывается дифференциальным уравнением $m(d^2x/dt^2) = -eE = eE_0 \cos \omega t$.

¹ К-пространство является обратным пространством, введенным в разделе 1 гл. 3, но его радиусы-векторы умножены на λ^{-1} .

Интегрируя это уравнение, получаем $x = eE/m\omega^2$. Гармонически колеблющийся электрон представляет собой генератор распространяющихся во все стороны электромагнитных волн, частота которых равна частоте колебаний электрона, т. е. частота первичных рентгенов-



Рис. 6.2. Схема рассеяния рентгеновских лучей электронами

ских лучей, а фаза отстает на л/2 по отношению к первичным лучам. Электромагнитные волны, излучаемые колеблющимся электроном, и представляют собой рассеянные рентгеновские лучи. Следовательно, «классическое» рассеяние рентгеновских лучей происходит без изменения длины волны.

В соответствии с законами электродинамики амплитуда напряженности E_q электрического поля, создаваемого колеблющейся частицей с электрическим зарядом q на расстоянии R от уравнением

этой частицы, выражается y $E = p\omega^2 \sin \varphi/(c^2 R).$

Как видно из рис. 6.2, φ — угол между направлением движения колеблющейся частицы и направлением испускаемых лучей; с — скорость света; р — так называемый дипольный момент колеблющейся заряженной частицы, равный qxmax.

В рассматриваемом нами случае q = -e, так что $p_3 = -eeE_0/(m\omega^2) = -e^2E_0/(m\omega^2);$

 $E_{\rm p} = -e^2 E_0 \sin \varphi \omega^2 / (m \omega^2 c^2 R) = -E_0 \sin \varphi (e^2 / m c^2) / R.$

Интенсивности рентгеновского излучения (как и любого другого излучения электромагнитной природы) относятся между собой как квадраты амплитуды соответствующих электрических или магнитных полей. Если обозначить через I_{φ} интенсивность рассеянных колеблющимся электроном рентгеновских лучей, идущих под углом φ к направлению движения электрона, а через I_0 — интенсивность первичного рентгеновского излучения, то

$$I_{\phi}/I_0 = |E_p|^2/|E_0|^2; \ I_{\phi} = I_0 \sin^2 \phi \, (e^4/m^2 c^4)/R^2.$$
 (6.4)

Разложим напряженность поля падающего излучения на две составляющие: Ео п. лежащую в плоскости первичного и рассеянного лучей, и E_0 , перпендикулярную к этой плоскости. Если первичное излучение не поляризовано, то усредненные значения этих составляющих равны между собой, так что

$$|E_{0\parallel}|^2 = |E_{0\perp}|^2 = |E_0|^2/2.$$

Как видно из рис. 6.2, для составляющей $E_{0\parallel}$ угол $\varphi_1 = 90^\circ - 2\vartheta$, где $2\vartheta -$ угол между первичным лучом и направлением рассеяния, а для $E_{0\perp}\varphi_2 = 90^\circ$. В соответствии с этим, обозначив интенсивности рассеянных в направлении 2ϑ лучей, обусловленных обеими составляющими первичного излучения, через I_Ф, и I_Ф, и учитывая (6.4). имеем:

$$I_{2\vartheta} = I_{\varphi_1} + I_{\varphi_2} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} =$$

= 3,92 \cdot 10^{-26} I_0 (1 + \cos^2 2\vartheta)/R^2. (6.5)

Из выражения (6.5) следует, что рассеянное излучение частично поляризовано в плоскости, проходящей через первичный и рассеянный лучи. При 20=0 или π поляризации нет; лучи, рассеянные перпендикулярно к направлению первичного луча, поляризованы полностью (рис. 6.4 а). Множитель у=0,5(1+cos²2⁹), зависящий от направления рассеяния, называют поляризационным множителем интенсивности рассеяния.

Для $2\vartheta = 0$ или π этот множитель максимален и ра-вен единице, для $2\vartheta = \pi/2$ он минимален и равен 1/2.

Если падающее излучение монохроматизировано отражением от кристалла-монохроматора, расположенного под углом α к нему, и, таким образом, частично поляризовано, то

$$\gamma = \frac{(1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta)}{(1 + \cos^2 2\alpha)}$$
или $\gamma = \frac{(1 + |\cos 2\alpha| \cos^2 2\vartheta)}{(1 + |\cos 2\alpha|)}$

в зависимости от того, рассеивает ли монохроматор как

идеальномозаичный или идеальный кристалл (см. гл. 7). Амплитуду и интенсивность лучей, рассеянных ато-мом или совокупностью атомов, часто измеряют в электронных единицах. Электронная единица интенсивности,

т. е. интенсивность, рассеянная одним свободным классическим электроном, может быть представлена выражением

 $I_0 \gamma (e^4/m^2 c^4)/R^2 = I_0 \gamma r_0^2/R^2.$

Множитель $r_0 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ см называют «классическим» радиусом электрона.

Общая мощность рассеяния электроном $W_{9\pi}$ может быть найдена интегрированием по поверхности сферы радиуса R мощности, рассеянной на элемент поверхности dS, величины

$$dW_{\vartheta\pi} = I_{2\vartheta} dS = I_{2\vartheta} R^2 \sin 2\vartheta d (2\vartheta) d\psi;$$

$$W_{\vartheta\pi} = \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} I_{2\vartheta} R^2 \sin 2\vartheta d (2\vartheta) d\psi =$$

$$= 0.5I_0 r_0^2 \int_{0}^{\pi} d\psi \int_{0}^{2\pi} (1 + \cos^2 2\vartheta) \sin 2\vartheta d (2\vartheta) = 8\pi I_0 r_0^2/3.$$

Имеющая размерность площади величины $\sigma_3 = 8\pi r_0^2/3 = 6,6\cdot 10^{-23}$ мм² называется эффективным сечением электрона по отношению к рентгеновским лучам (эффективное сечение рассеяния), а «абсолютная амплитуда» рассеяния электроном рентгеновских лучей $b_{9\pi} = \sqrt{\sigma_9/4\pi} = \sqrt{2/3} r_0$.

Очевидно, атомное ядро тоже рассеивает рентгеновские лучи в соответствии с формулой (6.4), где вместо величины e^4 следует поставить z^4e^4 , а вместо массы электрона — массу ядра.

Сравним интенсивность I_{π} лучей, рассеянных ядром, с интенсивностью $I_{\partial \pi}$ лучей, рассеянных электроном: $I_{\pi}/I_{\partial \pi} = z^4 m_{\partial \pi}^2/m_{\pi}^2$.

Принимая приближенно, что масса ядра $m_{\rm H} \approx 2zm_{\rm np} = 3600 \ m_{\rm ent} \cdot z$, получим $I_{\rm q}/I_{\rm ent} \simeq z^2/3600^2$.

Следовательно, несмотря на большой электрический заряд, атомное ядро из-за большой массы рассеивает рентгеновские лучи во много раз слабее, чем электрон, и его ролью в рассеянии атомом можно пренебречь даже при очень точных расчетах.

Поэтому эффективное сечение рассеяния атома определяется только суммарным рассеянием всех его электронов. Для приближенных расчетов можно принять, что и интенсивность рассеяния атомом равна сумме интенсивности лучей, рассеянных его z электронами. Такой подход правомерен в случае рентгеновского просвечивания, когда используют лучи с длиной волны менее 0,2—0,4Å, и рассматривается только интенсивность лучей, прошедших через деталь в направлении падающего пучка и ослабленных в результате истинного поглощения и рассеяния по всем направления. В этом случае σ_{at} , мм², и b_{at} , мм, равны соответственно $\sigma_{at} = z\sigma_{3n} = 6,6 \cdot 10^{-23} z$, $b_{at} = \sqrt{z} b_{an} = 2,3 \cdot 10^{-12} \sqrt{z}$.

Один грамм любого вещества рассеивает примерно одну и ту же долю энергии рентгеновских лучей, падающих на вещество (эту долю называют массовым коэффициентом рассеяния и обозначают σ/ρ).

Учитывая, что $z \simeq A/2$, где A — атомная масса, и что в 1 г содержится N_0/A атомов, можно записать

$$\begin{aligned} \sigma/\rho &= W/I_0 = N_0 A \cdot 6, 6 \cdot 10^{-23}/2A = 6 \cdot 10^{23} \cdot 6, 6 \cdot 10^{-23}/2 \simeq \\ &\simeq 20 \text{ mm}^2/\text{r}, \end{aligned}$$

где W — мощность лучей, рассеянных 1 г вещества (для тяжелых элементов z несколько меньше, чем A/2, и потому σ/ρ меньше, чем 20 мм²/г).

Для более точных расчетов, особенно при $\lambda > 0,4$ Å, приходится принимать во внимание интерференцию волн, рассеянных разными электронами атома. В пределе эти волны могут совпадать по фазе, и суммарная амплитуда рассеяния равна тогда $zb_{3\pi}$, а $\sigma_{a\tau} = z^2 \sigma_{3\pi}$ и соответственно $\sigma/\rho = 20 \ z$. В промежуточном случае можно полагать $\sigma_{a\tau} = \sigma_{3\pi} z^n (2 > n > 1)$. Тогда $\sigma/\rho =$ $= 20 \ z^{n-1}$. И, действительно, экспериментально измеренный массовый коэффициент рассеяния возрастает при увеличении λ и тем резче, чем больше z.

Для жестких лучей ($\lambda < 0,2$ Å) существенную роль играет квантовое (комптоновское) рассеяние, когда взаимодействие рентгеновского кванта с электроном описывается по законам удара упругих шаров. «Электрон отдачи» приобретает дополнительную энергию, а квант ее соответственно теряет, и длина волны излучения возрастает на $d\lambda$. Закон сохранения количества движения, если пренебречь релятивистскими поправками (рис. 6.3), имеет вид

$$(h\nu/c) \ \bar{k}_0 = (h\nu'/c) \ \bar{k} + m_0 v,$$
 (6.6)

а закон сохранения энергии

$$h\mathbf{v} = h\mathbf{v}' + 0.5m_0 v^2. \tag{6}$$

Если считать, что v' близко к v, и обозначить $d\lambda = \lambda' - \lambda$, то из (6.6) и (6.7) можно получить (в пренебрежении членами $(dv)^2$ или $(d\lambda)^2$)



Рис. 6.3. Схема, иллюстрирующая квантовое рассеяние

Рис. 6.4. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от угла: a - классическое; 6 - квантовое($\varepsilon = 1$ МэВ)

.7)

Таким образом, изменение длины волны при комптоновском рассеянии в первом приближении не зависит от λ.

Интенсивность квантового рассеяния зависит от угла рассеяния и от энергии кванта (рис. 6.4). Так, при $\varepsilon =$ =1 МэВ на долю рассеяния под углами 90° и более приходится около 20% общей энергии, а при $\varepsilon =$ 10 МэВ уже при $2\vartheta =$ 10° интенсивность рассеяния снижается вдвое.

В рентгеновской дефектоскопии для лучей средней жесткости ($\lambda = 0.05 \div 0.2$ Å) приходится иметь дело с классическим и квантовым рассеянием, а в дефектоскопии на очень жестких рентгеновских лучах и γ -дефектоскопии можно практически не учитывать классического рассеяния.

В рентгеноструктурном анализе надо знать значение амплитуды и интенсивности рассеяния атомом рентгеновских лучей в определенном направлении, поэтому следует учесть интерференцию волн ($\lambda \sim 1$ Å), рассеянных всеми электронами атома.

6.2. Когерентное рассеяние атомом (атомная функция рассеяния)

Размеры атома соизмеримы с длиной волны излучения, применяемого в рентгеноструктурном анализе. Поэтому между волнами, рассеянными отдельными электронами, возникает разность фаз и для вычисления суммарной амплитуды рассеяния атомом используем общий подход, с помощью которого получено выражение (6.1). Сделаем следующие допущения:

1. Электроны атома рассеивают как свободные электроны; это означает, что связь с ядром слаба или частота колебаний электрона, т. е. $v \gg v_0 [hv_0 = \varepsilon_n = hc/\lambda_{rp}]$.

2. Период движения электрона по орбите намного больше периода колебаний падающего излучения; это означает, что акт рассеяния происходит на неподвижном электроне, поэтому эффектом Доплера можно пренебречь.

Тогда, в соответствии с (6.1), амплитуда лучей, рассеянных атомом:

$$Y_{\rm ar}(\bar{K}) = \sum_{j=0}^{z-1} E_j(\bar{K}) \exp\left[-2\pi i \left(\bar{K}\,\bar{r}_j\right)\right],\tag{6.8}$$

где $E_j(\bar{K})$ — амплитуда лучей, рассеянных *j*-тым электроном.

Введем атомную функцию рассеяния $f = Y_{a\tau}/E_{\vartheta}$, показывающую, во сколько раз амплитуда лучей, рассеянных атомом, больше, чем амплитуда лучей, рассеянных свободным электроном.

Полагая $E_j(\bar{K})$ одинаковой для всех электронов атома, получим с учетом (6.8)

$$f(\bar{K}) = \sum_{j=0}^{2^{-1}} \exp\left[-2\pi i \,(\bar{K}\,\bar{r}_j)\right]. \tag{6.9}$$

Если рассматривать все электроны сосредоточенными в одной точке (т. е. $|\vec{r}_j| = 0$) или если $|\vec{K}| = 2\sin \vartheta/2$ $/\lambda = 0$, то f = z. С ростом $|\overline{K}|$ величина $f(\overline{K})$ экспоненциально убывает (рис. 6.5).

Из выражения (6.9) о́чевидно также, что с ростом расстояния r электрона от ядра его вклад в величину f убывает и тем сильнее, чем больше $|\overline{K}|$.

Таким образом, основной вклад в амплитуду рассеяния рентгеновских лучей атомом при значении sin θ/λ>





Рис. 6.5. Экспериментально найденная атомная функция рассеяния рентгеновских лучей никелем

Рис. 6.6. К выбору элемента объема для определения атомной функции рассеяния

>0,2 для элементов с z>18 вносят внутренние электроны, а не валентные. Иными словами, значение f очень мало меняется при образовании химических соединений из атомов отдельных элементов. Рассмотрим это подробнее.

В соответствии с (6.2)

$$f(\overline{K}) = \int_{V} \rho(\overline{r}) \exp\left[-2\pi i \left(\overline{K} \, \overline{r}\right) dV(\overline{r})\right], \qquad (6.10)$$

где $\rho(r)$ — плотность вероятности электронов в точке r, а V(r) — объем атома¹.

Уравнение (6.10) представим в сферических координатах, введя представление о радиальной плотности заряда $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$,

тогда
$$f(K) = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\pi} \frac{U(r)}{r^2} \exp\left[-2\pi i \left(\overline{K}\,\overline{r}\right)\right] \times 2\pi r^2 \sin \alpha dr d\alpha$$

¹ Так как рассматриваемый атом находится в узле кристаллической решетки и измеряется интенсивность рассеяния за какое-то время, то обе величины усреднены по всем узлам данного сорта в кристалле и по времени.

За элемент объема взят объем сферического пояса с радиусом $r \sin \alpha$, шириной $rd\alpha$ и толщиной dr (рис. 6.6). С учетом этого имеем

$$f(K) = \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\pi} U(r) \exp\left[-2\pi i Kr \cdot \cos\alpha\right] d\left(-\cos\alpha\right) dr =$$
$$= \int_{0}^{\infty} U(r) \frac{\sin\left(2\pi Kr\right)}{2\pi Kr} dr.$$
(6.11)

Действительно, при K=0 или r=0, $f(0) = \int_{0}^{\infty} U(r) dr = z$ и значение f уменьшается с увеличением K или r, так как подынтегральная функция тем меньше, чем больше K или r при фиксированных значениях r или K.



Рис. 6.7. Радиальная плотность заряда в ионе К⁺

Иначе вклад, вносимый в атомную функцию рассеяния электронами разных оболочек (т. е. с разными значениями главного квантового числа n), различен, причем это различие растет с увеличением sin ϑ/λ .

На рис. 6.7 приведены вычисленные теоретически кривые радиального распределения электронной плотности в ионе калия К⁺. Из графика видно, что радиаль-

171

ная плотность заряда для К-электронов (1s) максимальна при r≈0,1 Å, для L-электронов (2p и 2s) — при $r \approx 0,2$ Å и для М-электронов (3р и 3s) — при $r \approx 0,6$ Å.

Отношение $\sin x/x$ падает с увеличением x, поэтому при заданном значении sin ϑ/λ вклад каждого K-электрона в функцию атомного рассеяния является наибольшим, вклад L-электрона — меньше и т. д. (рис. 6.8).

Значения U(r) могут быть рассчитаны для всех атомов методами квантовой механики.

f(K) хорошо Найденные таким образом значения совпадают с экспериментально определенными (рис. 6.9).

Функции атомного рассеяния для всех элементов затабулированы и их можно найти в справочниках и руководствах по рентгеноструктурному анализу. Однако эти значения, как указывалось выше, получены в предположении, что v≫v₀. Если v≪v₀, то интенсивность когерентного рассеяния мала, так как падающие лучи вызывают лишь слабое возмущение электрона. В области частот v, близких к vo, возникают резонансные эффекты (электрон уже рассеивает не как свободный), которые изменяют амплитуду и фазу рассеянного излучения. В этой области частот, где возникает так называемое аномальное рассеяние, значение атомной функции не совпадает с вычисленным по (6.11), а определяется выражением

(6.12) $f^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2$

где f_0 — определено по формуле (6.11) (и приводится в таблицах справочников), а $\Delta f'$ и $\Delta f''$ — дисперсионные поправки, величина и знак которых зависят от соотношения длины волны падающего излучения и λ_{гв} (обычно K-серии), т. е. от соотношения v и vo. Эти поправки приведены в приложении 11.

В случае точных расчетов интенсивности значение f определяют из выражения (6.12).

Значение атомной функции рассеяния можно установить экспериментально по интенсивности линий на рентгенограмме поликристалла, если ее измерить в электронных единицах. Тогда для значений sin θ̂/λ, для которых возникают интерференционные максимумы, можно найти f. Если через полученные экспериментально точки1 провести плавную кривую, то можно, используя

¹ После введения поправки на температурный множитель (гл. 7).

Фурье-преобразование [см. выражение (6.2), (6.3) и (6.11)], найти казалось бы, значения $\rho(r)$ или U(r): $U(r) = 8\pi r \int Kf(K) \sin(2\pi Kr) dK.$

Однако здесь возникают значительные трудности, так как валентные (периферийные) электроны дают малый вклад в величину f и только при небольших значениях



Рис. 6.8. Вклад электронов разных энергетических уровней иона К⁺ в величину атомной функции рассеяния (рассчитано на 1 электрон)



Рис. 6.9. Сопоставление величин атомной функции рассеяния никеля, рассчитанных методом Хартри-Фока (1), Томаса-Ферми (2), с экспериментальными результатами (светлые точки на рисунке). Величи на f при sin $\theta/\lambda=0.5\times$ $\times10^7$ мм⁻¹ принята за единицу

К, которых трудно достичь экспериментально. Делалось много попыток по измеренным *f*-кривым определить степень ионизации атомов в различных кристаллах, однако надежным можно считать такие определения только в соединениях самых легких элементов, таких как Li, B, C.

При дальнейшем рассмотрении интенсивности рассеяния мы будем опускать, если нет специального упоминания, интенсивость рассеяния одним электроном $I_{3\pi} = 0.5I_0(e^4/m^2c^4)$ (1+cos² 2 ϑ), т. е. выражать интенсивность и амплитуду рассеяния в единицах рассеяния электроном. Для практического использования таких формул результат надо умножить на $I_{3\pi}$ или $E_{3\pi}$.

6.3. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами малого размера

Рассмотрим рассеяние кристаллом с формой параллелепипеда, ребра которого параллельны векторам решетки \overline{a} , \overline{b} и \overline{c} и имеют размеры $L_a = N_1 a$; $L_b = N_2 b$; $L_c = N_3 c$. В качестве рассеивающего центра примем, естественно, элементарную ячейку данного кристалла, так как она является тем элементом, который, будучи размноженным по трем трансляционным осям, даст весь кристалл. Рассеивающая способность элементарной ячейки, называется структурной амплитудой *F*, равна атомной функ-





Рис. 6.10. К вычислению рассеяния плоскостью, содержащей рассеивающие центры

Рис. 6.11. Взаимное расположение плоскости (hkl) и векторов $\overline{k_0}$, \overline{k} и \overline{K}

ции рассеяния для примитивной ячейки и дается выражением (6.18) для ячейки с базисом.

Кроме допущений кинематической теории, предположим дополнительно, что все рассеивающие центры находятся в строго фиксированных местах решетки, т. е. смещение атомов из узлов решетки отсутствует.

Проанализируем рассеяние от плоской сетки P, содержащей рассеивающие центры (рис. 6.10). Разность хода лучей δ , рассеянных двумя любыми центрами (например M и M_1), выразится так: $\delta = MN_1 - NM_1 =$ $= MM_1 (\cos \vartheta_1 - \cos \vartheta_2)$, где ϑ_1 и ϑ_2 — углы, образованные падающим и рассеянным лучами с плоскостью P. Для того чтобы при интерференции лучи, рассеянные всеми центрами плоскости P, усиливали друг друга, необходимо, чтобы $\delta = n\lambda$, т. е. $MM_1 (\cos \vartheta_1 - \cos \vartheta_2) = n\lambda$; здесь n — любое целое число.

Ясно, что лучи, рассеянные всеми центрами плоскости P, будут всегда приходить в точку наблюдения в фазе независимо от значений MM_1 и λ , если $\vartheta_1 = \vartheta_2$. Иначе, рассматривая дифракцию от кристалла, можно плоскость P заменить одним центром с суммарной рассеивающей способностью, если рассматривать рассеяние вдоль вектора \overline{k} , образующего тот же угол с плоскостью P, что и вектор \overline{k}_0 . Теперь центры A и B (см. рис. 6.1) представляют собой рассеивающие плоскости, и амплитуда рассеяния от малого кристалла

$$Y_{\rm RP} = F \sum_{j=0}^{N-1} \exp\left[-2\pi i \left(\bar{K} \, \bar{r}_j\right)\right]^1. \tag{6.13}$$

Как следует из рис. 6.11, \vec{K} параллелен нормали к рассеивающей плоскости (*hkl*), т. е. совпадает по направлению с радиусом-вектором обратной решетки (см. разд. 1): $\vec{g}_{HKL} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*$ (H = nh; K = nk; L = nl)². Следовательно, $\vec{K} = (h_1\vec{a}^* + h_2b^* + h_3c^*)$, где h_1 , h_2 , h_3 — текущие координаты в обратном пространстве.

Максимальная суммарная амплитуда в точке регистрации M (см. рис. 6.1) лучей, рассеянных всем кристаллом, будет наблюдаться, если разность фаз лучей, рассеянных любыми центрами, будет кратна 2π , т. е. $2\pi(\bar{K}r_j) = 2\pi n$, или $(\bar{K}r_j) = n$. Но $r_j = u\bar{a} + v\bar{b} + w\bar{c}$. Учитывая свойства обратной решетки $(\bar{a}_i\bar{a}_k^*=\delta_{ik})$, получим $\bar{K}r_j = h_1u + h_2v + h_3w = n$. Так как u, v, w — целые числа, то максимальная амплитуда (и соответственно интенсивность) наблюдается, если h_1, h_2, h_3 — также целые числа, т. е. если вектор рассеяния $\bar{K} = H\bar{a}^* + K\bar{b}^* + L\bar{c}^* = g_{HKL}$.

Значит, условие получения интерференционного максимума лучей, рассеянных кристаллом:

$$\bar{K} = (\bar{k} - \bar{k}_0)/\lambda = \bar{g}_{HKL}.$$
(6.14)

Или в скалярной форме (см. рис. 6.11)

 $|\overline{K}| = 2 \sin \vartheta \lambda^{-1} = |\overline{g}_{HKL}| = n/d_{hkl}; 2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda.$ (6.15) Условие (6.14) носит название уравнения Лауэ,

Условие (6.14) носит название уравнения Лауэ, а (6.15) представляет собой известное уравнение Вульфа—Брэгга.

Эвальд предложил простое построение (рис. 6.12) для графического изображения уравнения Лауэ. В точке Р находится кристалл. Отложим от Р вдоль \overline{k}_0 отрезок

¹ В выражениях (6.13) и (6.16) амплитуда и интенсивность нормированы на амплитуду и интенсивность рассеяния электроном, данные в (6.5).

² *п* называется порядком отражения от плоскости (*hkl*), а *H*, *K*, *L*—индексы интерференции, которые определяются как индексами плоскости, так и порядком (номером) интерференционного максимума лучей, рассеянных данной системой параллельных плоскостей (*hkl*).



Рис. 6.12. Графическое представление уравнения Лауэ (построение Эвальда)

 $1/\lambda$ и получим точку O, из которой как из начала координат построим обратную решетку кристалла, находящегося в P. Вектор \overline{PO} равен вектору \overline{k}_0/λ и дает направление падающей волны. Опишем сферу радиуса $1/\lambda$ с центром в точке P. Если какой-либо узел HKL обратной решетки (OP) попадает на эту сферу, называемую сферой отражения (распространения), то для семейства плоскостей (hkl) кристаллической решетки выполняется условие Лауэ ($\overline{k}-\overline{k}_0$) $\lambda^{-1}=\overline{g}_{HKL}$. При этом $\overline{PQ}=\overline{k}/\lambda$ показывает направление лучей, дающих при интерференции максимум интенсивности рассеянного излучения в точке наблюдения.

Рассмотрим теперь интенсивность получаемого интерференционного максимума. Выразив \overline{K} и $\overline{r_i}$ через трансляции обратной и кристаллической решетки, из (6.13) получим

$$Y_{\rm KP} = F \sum_{j=0}^{N-1} \exp\left[-2\pi i \left(\bar{K} \,\bar{r}_{j}\right)\right] = F \sum_{u=0}^{N_{1}-1} \exp\left(-2\pi i h_{1}u\right) \times \\ \times \sum_{v=0}^{N_{2}-1} \exp\left(-2\pi i h_{2}v\right) \cdot \sum_{w=0}^{N_{2}-1} \exp\left(-2\pi i h_{3}w\right).$$

Каждая из сумм представляет собой геометрическую прогрессию с множителем вида $\exp(-2\pi i h_t)$, содержащую N_t членов, и может быть записана в виде

$$\sum_{u=0}^{N_1-1} \exp\left(-2\pi i h_1 u\right) = \frac{1 - \exp\left(-2\pi i N_1 h_1\right)}{1 - \exp\left(-2\pi i h_1\right)}, \text{ a}$$
$$\left|\sum_{u=0}^{N_1-1}\right|^2 = \frac{1 - \cos\left(2\pi N_1 h_1\right)}{1 - \cos\left(2\pi h_1\right)} = \frac{\sin^2\left(\pi N_1 h_1\right)}{\sin^2\left(\pi h_1\right)}. \quad (6.16)$$

Из выражения (6.2)

$$I_{\rm RP}(h_1, h_2, h_3) = |Y_{\rm RP}|^2 = |F|^2 \frac{\sin^2(\pi N_1 h_1)}{\sin^2(\pi h_1)} \cdot \frac{\sin^2(\pi N_2 h_2)}{\sin^2(\pi h_2)} \times \frac{\sin^2(\pi N_3 h_3)}{\sin^2(\pi h_3)} = |F|^2 L, \qquad (6.16a)$$

где L — интерференционная функция, или функция Лауэ (фактор формы).

` Чтобы проанализировать эту функцию, рассмотрим один из сомножителей.

Дробь $\sin^2(\pi N_1 h_1)/\sin^2(\pi h_1)$ — двукратно-периодическая функция переменной h_1 . Ее главные максимумы соответствуют значениям h=H (H — любое целое число).

При соблюдении этого условия, как легко убедиться после раскрытия неопределенности:

 $\sin^2(\pi N_1 H)/\sin^2(\pi H) = N_1^2$.

При непрерывном изменении h_1 от H до $(H\pm 1)$ дробь обращается в нуль при $h_1 = H + p/N_1$ (p — любое целое число от 1 до N_1 —1), поскольку при этом числитель обращается в нуль, а знаменатель отличен от нуля. Это происходит (N_1 —1) раз за период Δh_1 =1. Между каждой парой нулевых значений наблюдается побочный максимум (всего их N_1 —2 на интервале). Высота побочный максимум (всего их N_1 —2 на интервале). Высота побочный максимума тем меньше, чем ближе значение h_1 к середине интервала от H до (H+1). Так, первый побочный максимум при h_1 =3/2 N_1 имеет высоту около 5 %, а второй при h_1 =5/2 N_1 —1,5 %

от высоты главного максимума (рис. 6.13).

Ширина главного максимума $\Delta h_1 = 2/N_1$. Если N_1 велико (а обычно оно достигает нескольких тысяч), то значение первого сомножителя ощутимо отлично от нуля лишь при значениях h_1 , близких к H.

Интенсивность максимальна при условии, что все сомножители в *L* достигают своего максимального значения одновременно, т.е.



Рис. 6.13. Зависимость интенсивности интерференционного максимума от s = [K-g] (одномерный случай)

одновременно $h_1 = H$, $h_2 = K$ и $h_3 = L$ (*H*, *K*, *L* — любые целые числа).

Это условие имеет простой смысл для значения модуля вектора \overline{K} , при котором наблюдается интерференционный максимум. Пусть α , β и γ — углы, которые \overline{K} образует с трансляциями \overline{a} , \overline{b} и \overline{c} . Тогда $|\overline{K}| \cos \alpha = H/a$; $|\overline{K}| \cos \beta = K/b$; $|\overline{K}| \cos \gamma = L/c$, следовательно, длина

$$\begin{aligned} |\overline{K}| &= (H^2/a^2 + K^2/b^2 + L^2/c^2)^{1/2} = \\ &= n (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)^{1/2} = n/d_{hkl} = |\overline{g}_{HKL}|, \end{aligned}$$

а так как выше было показано, что $\overline{g_{HKL}} \| \overline{K}$, то мы вновь получаем условие Лауэ $\overline{K} = \overline{g_{HKL}}$ образования интерференционного максимума.

Таким образом, функция L является трехмерно периодичной, а ее главные максимумы совпадают с узлами обратной решетки.

Действительно, если построить в пространстве размерностью $[L^{-1}]$ положение максимумов интерференционной функции, которые наблюдаются при $|\overline{K}| = 1/d_{HKL}$ (вектор $\overline{K} = \overline{H}a^* + \overline{K}b^* + L\overline{c}^*$, т. е. параллелен нормали к плоскости (*hkl*), то получится трехмерно периодический (правильный) узор. Осями координат этого узора будут векторы, парал-

Осями координат этого узора будут векторы, параллельные \overline{a} , \overline{b} и \overline{c} (для кристаллов ортогональных сингоний), а осевые трансляции \overline{a}^* , \overline{b}^* и \overline{c}^* по величине обратны трансляциям пространственной решетки. Иными словами, трехмерно периодичное распределение максимумов интерференции лучей, рассеянных всеми центрами кристалла, образует в пространстве размерностью [L^{-1}] правильный узор, введенный формально в гл. 3 как «обратная решетка». Вообще говоря, «обратное пространство», или пространство векторов дифракции \overline{K} , есть, согласно (6.3), Фурье-образ плотности распределения рассеивающих центров в кристалле. При изучении рассеяния рентгеновских лучей рассеивающим центром является электрон, поэтому «обратное пространство» в этом случае является Фурье-образом распределения электронной плотности в кристалле.

Из изложенного ясно, что любая рентгенограмма является проекцией, часто очень искаженной, некоторой области ОР на рентгеновскую пленку или приемную щель счетчика.

Некоторые методы, в частности изучение дифракции быстрых электронов, дают возможность наблюдать неискаженные проекции участков ОР. Имеются также специальные сложные методы рентгеновской гониометрии, позволяющие получать неискаженные изображения участков ОР.

Узлы OP, которые суть главные максимумы интерференционной функции, не являются математическими точками. Их размер определяется областью, в которой L отлична от нуля. Кроме того, им приписывают «вес» G, равный |F|.

6.4. Связь размера и формы узла обратной решетки с размером и формой кристалла

Интенсивность интерференций (главных максимумов) в интервале значений $h_1 = H \pm 1/N_1$, $h_2 = K \pm 1/N_2$ и $h_3 = = L \pm 1/N_3$ отлична от нуля. Таким образом, область главного максимума (т. е. узел ОР) ограничена параллелепипедом с ребрами $2|\bar{a}^*|/N_1, 2|\bar{b}^*|/N_2$ и $2|\bar{c}^*|/N_3$, а центр его объема совпадает с узлом ОР бесконечного кристалла.

Следовательно, размер узла OP, измеряемый от его центра вдоль каждой из осей, обратен размеру кристалла D вдоль того же направления, так как $2|\overline{a^*}|/2N_1 = = 1/N_1 a = D_a^{-1}$ и т. д.

Это размытие одинаково для всех узлов ОР. Вообще размер ОР в направлении его радиуса-вектора обратен размеру кристалла в том же направлении (рис. 6.14), (т. е. в направлении нормали к рассеивающей плоскости): $\Delta |\vec{K}| = D\vec{H}_{KL}$, что при переходе к масштабу рассеяния (дифракции) ϑ дает

 $\Delta |\overline{K}| = \Delta (\lambda^{-1} 2 \sin \vartheta) = \lambda^{-1} \cos \vartheta \Delta (2\vartheta) = D_{HKL}^{-1}.$ Откуда

 $\Delta(2\vartheta) = \lambda/(D_{HKL}\cos\vartheta),$

где $\Delta(2\vartheta)$ — угловое размытие интерференционного максимума.

С учетом распределения кристаллов по размерам и, принимая во внимание форму кристаллов, Селяков и

12*

(6.17)

Шеррер независимо получили аналогичное выражение для среднего размытия максимума от малости (дисперсности) кристаллитов:

 $\beta = m\lambda/(D_{HKL}\cos\vartheta).$

В этой формуле Селякова—Шеррера $m \approx 1$ (точное значение зависит от формы кристалла) и D_{HKL} — средний размер кристалла вдоль нормали к плоскости (*hkl*).

(6.17')



Рис. 6.14. Связь размера и формы узла обратной решетки с размером и формой кристалла

Форма узлов ОР также зависит от формы кристалла. Так, дискообразному кристаллу соответствует узел ОР в форме стержня, и наоборот (рис. 6.14).

6.5. Рассеяние непримитивной элементарной ячейкой (структурная амплитуда)

Рассмотрим рассеяние от непримитивной элементарной ячейки с базисом $[[m_i, p_i, q_i]]$, где m, p, q — координаты j-того узла с рассеивающей способностью f_i в ячейке, содержащей t узлов. Тогда, в соответствии с (6.1) и с учетом условия Лауэ, структурная амплитуда F (показывающая, во сколько раз амплитуда лучей, рассеянных ячейкой в направлении интерференционного максимума, больше, чем амплитуда рассеяния одного электрона) может быть представлена выражением

$$F = \sum_{j=1}^{t} f_j \exp\left(-2\pi i \, \tilde{g}_{HKL} \, \tilde{r}_j\right) =$$
$$= \sum_{j=1}^{t} f_j \exp\left[-2\pi i \left(Hm_j + Kp_j + Lq_j\right)\right].$$
(6.18)

Для структурной амплитуды это выражение может быть записано в форме

$$F = \sum_{j=1}^{t} f_j \cos \left[2\pi \left(m_j H + p_j K + q_j L\right)\right] - \frac{1}{2} \int_{t=1}^{t} f_j \sin \left[2\pi \left(m_j H + p_j K + q_j L\right)\right].$$
(6.18)

Численную величину структурного множителя интенсивности можно определить по формуле

$$|F|^{2} = \left\{ \sum_{j=1}^{t} f_{j} \cos \left[2\pi (m_{j} H + p_{j} K + q_{j} L) \right] \right\}^{2} + \left\{ \sum_{j=1}^{t} f_{j} \sin \left[2\pi (m_{j} H + p_{j} K + q_{j} L) \right] \right\}^{2}.$$
(6.19)

Если кристалл состоит из атомов одного только элемента, то множитель f_i у всех членов обеих сумм будет один и тот же; его можно вынести из-под знаков суммы. Обычно в выражениях структурного множителя для решеток чистых элементов этот множитель опускают.

Вычислим значения структурного множителя для некоторых простейших решеток.

Объемноцентрированная решетка Базис: [[0 0 0; 1/2 1/2 1/2]]

$$F = f \{ \exp \left[-2\pi i \left(H \cdot 0 + K \cdot 0 + L \cdot 0 \right) \right] + \exp \left[-2\pi i \left(H/2 + K/2 + L/2 \right) \right] \} = f \{ 1 + \exp \left[-\pi i \left(H + K + L \right) \right] \};$$

$$|F|^2 = f^2 \{ 1 + \cos \left[\pi \left(H + K + L \right) \right] \}^2.$$

При четной сумме индексов $HKL |F|^2 = 4f^2$; F = 2f, Если же сумма H + K + L нечетная, то F = 0.

Следовательно, при рассеянии рентгеновских лучей атомами кристалла с объемноцентрированной решеткой получаются только такие отражения, которые соответст-вуют четным значениям суммы H+K+L. Нужно иметь в виду, что индексы интерференции H,

К и L не просто индексы плоскости, а произведения их на порядок отражения. Таким образом, плоскости (100)

и (111) могут дать отражения, причем отражения эти должны быть четного порядка (n=2, 4 и т. д.). Отражения с нечетной суммой индексов интерференции пропадают.

В рассмотренном нами случае первый член в выражении для структурного множителя оказался равным единице, так как его показатель степени обратился в нуль. Так упрощается вид структурного множителя для всех решеток, в узловых точках которых имеются атомы.

Решетка типа хлористого цезия (например, CuBe, CuZn, NiAl). Базис: [[Cs — 000; Cl — 1/2 1/2 1/2]]

$$F = f_A + f_B \exp\left[-\pi i \left(H + K + L\right)\right];$$

$$|F|^{2} = \{f_{A} + f_{B} \cos \left[\pi \left(H + K + L\right)\right]\}^{2}.$$

Принимая $f \approx z$, находим: при четной сумме H+K+L $|F|^2 = (f_A+f_B)^2 \approx (z_A+z_B)^2$, а при нечетной $|F|^2 = (f_A - -f_B)^2 \approx (z_A-z_B)^2$.

Лучи, рассеянные атомами подрешетки *B*, во втором случае противоположны по фазе лучам, рассеянным подрешеткой *A*. Если рассеивающие способности атомов обоих сортов близки, т. е. если близки их порядковые номера, то структурный множитель для отражения с нечетной суммой индексов во много раз меньше, чем для отражения с четной суммой; поэтому соответствующие нечетным суммам интерференционные максимумы очень слабы, а иногда и совсем незаметны. Так что интерференционная картина очень мало отличается от той, какую дает объемноцентрированная решетка.

Гранецентрированная решетка. Базис: [[000; 1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2]]

 $F = f \{1 + \exp[-\pi i (H + K)] + \exp[-\pi i (H + L)] + \exp[-\pi i (K + L)]\};$ $|F|^{2} = f^{2} \{1 + \cos[\pi (H + K)] + \cos[\pi (H + L)] + \cos[\pi (K + L)]\}^{2}.$

Если все индексы одновременно четные или все нечетные, то все три суммы: H+K, H+L и K+L будут четными, а все три косинуса положительными, так что

 $|F|^2 = f^2(1+1+1+1)^2 = 16f^2$ u F = 4f.

Если один из индексов четный, а остальные нечетные или один нечетный, а два четные, то, очевидно, два ко-

синуса будут положительными, два отрицательными, так что $|F|^2 = f^2(1+1-1-1) = 0$.

Таким образом, при рассеянии рентгеновских лучей атомами кристалла с гранецентрированной решеткой получаются только те отражения, все индексы которых числа одинаковой четности (т. е. все четные или все нечетные). При этом следует иметь в виду, что нуль — число четное, так что, например, отражение (200), т. е. отражение 2-го порядка от плоскости (100), происходит.

Расчет структурного множителя интенсивности для решеток, атомы которых имеют координаты, отличные от нулей и половин (т. е. с комплексной структурной амплитудой), упрощается при наличии у решетки центра инверсии.

Перенесем начало координат для такой решетки в центр инверсии. Тогда каждому атому элемента с рассеивающейся способностью f_i , имеющему координаты m_i , p_i , q_i , отвечает «парный» атом того же элемента с координатами $1-m_i$, $1-p_i$, $1-q_i$.

Структурная амплитуда для этой решетки:

$$F = \sum_{j} f_{j} \exp \left[-2\pi i \left(Hm_{j} + Kp_{j} + Lq_{j}\right)\right] + \exp \left(-2\pi i\right) \sum_{j} f_{j} \exp \left[2\pi i \left(Hm_{j} + Kp_{j} + Lq_{j}\right)\right],$$

но ехр (-2пі) =1, а по формуле Эйлера

$$\exp \left[-2\pi i (Hm_{l} + Kp_{l} + Lq_{l})\right] + \exp \left[2\pi i (Hm_{l} + Kp_{l} + Lq_{l})\right] = 2\cos \left[2\pi (Hm_{l} + Kp_{l} + Lq_{l})\right].$$

Следовательно, для решетки с началом координат в центре инверсии

$$F = 2 \sum_{j=1}^{t/2} f_j \cos \left[2\pi \left(Hm_j + Kp_j + Lq_j \right) \right].$$
 (6.20)

Компактная гексагональная решетка. Базис: [[000; 2/3, 1/3, 1/2]].

Центр инверсии решетки находится на середине отрезка, соединяющего эти атомы. Перенесем начало координат в центр инверсии, тогда получим следующие значения координат атомов базиса: 1/3, 1/6, 1/4 и 1-1/3, 1-1/6, 1-1/4. В соответствии с формулой (6.22) структурная амплитуда для компактной гексагональной решетки $F = -2 f \cos [2\pi (H/3 + K/6 + L/4)].$

При четных значениях индекса L и соблюдения условия 2H+K=3n, где n — целое число, произведение 2(H/3+K/6+L/4) — целое число, так что $F=\pm 2f$ и $|F|^2=4f^2$.

Если же при четном *L* сумма $2H+K=3n\pm 1$, то произведение $2(H/3+K/6+L/4)=n+L/2\pm 1/3$ и $F=\pm f$, а $|F|^2=f^2$.

При нечетном L и 2H+K=3n $2\pi(H/3+K/6+L/4)=$ = $\pi(n+L/2)$ и cos $[2\pi(H/3+K/6+L/4)]=0$, a F=0.

Наконец, при $2H + K = 3n \pm 1$ и нечетном *L* из формулы следует, что $F = \pm \sqrt{3}f$ и $|F|^2 = 3f^2$.

Для сложных решеток, базис которых состопт из многих атомов, вычисление структурного множителя — задача громоздкая, но всегда разрешимая.

Так как «вес» узла HKL обратной решетки, как было указано выше, зависит от F, т. е. $G_{HKL} = F_{HKL}$, то очевидно, что узлов HKL с $F_{HKL} = 0$ нет в ОР кристаллов, имеющих непримитивную элементарную ячейку.

В результате этого уточнения ОР кристаллов с непримитивными решетками также могут оказаться непримитивными.

Рассмотрим кристаллы с о.ц.к. и г.ц.к. решетками. В первом случае среди узлов обратной решетки, принадлежащих примыкающему к началу координат параллелепипеду с ребрами $2a^*$, $2b^*$ и $2c^*$, имеют вес, отличный от нуля, узлы с координатами 000, 110, 101 и 011, а вес узлов 100, 010, 001 и 111 равен нулю. Этот параллелепипед следует рассматривать как элементарную ячейку г. ц. к. ОР с осевыми единицами $\overline{a^{*1}=2a^*}$, $\overline{b^{*1}=2b^*}$ и $\overline{c^{*1}=2c^*}$, тогда в новых осях координаты узлов базиса будут [[000, 1/2 1/2 0, 1/2 01/2, 0 1/2 1/2]].

Рассмотрим аналогичный параллелепипед в обратном пространстве г. ц. к. решетки. Здесь нулевой вес имеют узлы, 100, 010, 001, 110, 101, 011, а вес, отличный от нуля, — узлы 000 и 111. Очевидно, если принять этот параллелепипед за элементарную ячейку обратной решетки, последняя окажется о.ц.к. решеткой (базис — [[000 и 1/2 1/2 1/2]]).

Очевидно, что в кристалле с примитивной ячейкой всегда F≠0. Если же в ячейке имеется несколько атомов (или их совокупностей) с одинаковой рассеивающей способностью, то структурная амплитуда для некоторых *HKL* может быть равной нулю.

Закономерности погасаний можно установить, если принять, что некий исходный атом (совокупность атомов) занимает в ячейке произвольную позицию, и выяснить, какой получается комплекс атомов, если над ними произвести все операции симметрии, соответствующие данной пространственной группе, т. е. найти правильную систему точек. Полученный комплекс приведет к значениям структурной амплитуды, часть из которых обращается в нуль и определяет, таким образом, интегральные (связанные с типом ячейки Бравэ), сериальные (вызываемые наличием винтовых осей симметрии) и зональные (определяемые плоскостями скользящего отражения) погасания.

Возможные типы таких погасаний для разных элементов симметрии даются обычно в справочниках и практических руководствах по рентгеноструктурному анализу.

Ниже для примера приведена таблица интегральных погасаний (табл. 6.1).

Таким образом, пользуясь записью пространственной группы, можно установить законы погасания для этой группы и определить индексы всех возможных интерференционных максимумов.

Таб	лица	6.1.	Закономерности	интегральных	погасаний
(тип	отраже	ния	HKL)	-	

Тип ре- шетки Бравэ	Условие существования интерференционных максимумов	Сингония
A	K+L=2n	Моноклинная, ромби- ческая
В	H+L=2n	Ромбическая
С	H + K = 2 n	Моноклинная, ромбиче-
Ι	H+K+L=2n	ская Ромбическая, тетраго- нальная кубическая
F	Одновременно H+K=2n, H+L=2m, K+L=	Ромбическая, кубиче- ская
R (в гек- сагональ-	=2p H-K+L=3 n или $-H+K+L==3 n$	Ромбоэдрическая (в гек- сагональных осях)
P	Погасаний нет	Все сингонии

1. Оценить отношение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных ядром и одним электроном в атомах Li, Mo и U (учесть только классическое рассеяние).

2. Рассчитайте с учетом дисперсионной поправки величину атомной функции рассеяния рентгеновских лучей для отражения 111 меди (излучение FeK_{α} и MoK_{α}). Сравните величины f и f_0 в выражении (6.12).

3. Найдите значение f для трех отражений (110, 220 и 330) монокристалла ниобия (излучение CuK_{α} и MoK_{α}).

4. Кристалл имеет форму шара диаметром 50 нм. Определить угловое размытие интерференционного максимума ($\vartheta = 45^\circ$, $\lambda = = 1.79 \text{ Å}$).

5. Рентгеновские лучи пронизывают плоский кристалл (0,1 \times \times 0,1 мм) толщиной 20 нм нормально его поверхности. Определить угловой интервал отражения при $\vartheta = 60^{\circ}$ и $\lambda = 1,54$ Å. Изобразить соответствующее построение Эвальда. Решите задание 5 для кристалла толщиной 200 нм.

6. Выведите закон погасания для кристалла с решеткой алмаза.

7. Считая f=z, рассчитайте отношение структурного множителя для отражений 110 и 111 от фазы Cu₃Au (пространственная группа *Pm3m* базис: Au: 000; Cu; 1/21/20; 1/201/2; 01/21/2]]). Решите задание 6.7 для отражений 100 и 200.

8. Рассчитать структурный фактор интенсивности для линий 111, 200 и 220 на рентгенограмме меди, снятой в излучении СоК_с

Глава 7

ИНТЕНСИВНОСТЬ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ

7.1. Интегральная интенсивность

На первый взгляд кажется, что выражение (6.16) позволяет определить интенсивность рассеянного излучения для любого положения кристалла (любого значения \overline{K}). Однако в действительности невозможно получить ни строго параллельный, ни строго монохроматический пучок лучей. Даже при наиболее совершенных экспериментальных условиях конец вектора \overline{K} попадает не в определенную точку, а в некоторый объем, который обычно намного больше объема узла ОР. Формулу (6.16) нельзя непосредственно применить к конкретному эксперименту, так как практически мы может измерить только среднюю величину I для некоторой области, внутри которой она претерпевает существенные изменения.

Кроме того, выражение (6.16) применимо для малых кристаллов с линейным размером 10⁻⁴ мм и менее. Фактически же в рентгеноструктурном анализе исследователь имеет дело с кристаллами не менее 10⁻³ мм. Природные монокристаллы имеют еще бо́льшие размеры. Однако они представляют собой мозаику, состоящую из блоков малого размера, разориентированных один относительно другого на углы от долей минут до долей гра-

блоки достадусов. Если точно малы (~10-4 мм) и их отклонение от средней ориентировки подчиняется нормальному распределению, то интенсивность рассеяния от такого идеально мозаичного кристалла можно определить, используя формулу (6.16).

ł

Рассмотрим предложенный У. Л. Брэггом способ определения интенсивности лучей, рассеянных таким кристаллом. Измеренная так интенсивность не зависит от



Рис. 7.1. К определению интегральной интенсивности отражения от малого кристалла

расходимости и структуры падающего излучения, а определяется только кристаллом. Кристалл омывается пучком интенсивностью I_0 ; он поворачивается с угловой скоростью ω вокруг оси, нормальной к пучку и лежащей в плоскости (*hkl*), узел ОР *HKL* которой находится на сфере Эвальда (рис. 7.1). Угол между (*hkl*) и средним лучом падающего пучка меняется при повороте кристалла от ϑ_0 — ε до ϑ_0 + ε , где ϑ_0 — угол, соответствующий максимуму интенсивности рассеянных лучей, а ε — угол порядка градусов, превосходящий и область интерференционного максимума, и расходимость пучка.

В результате любой блок кристалла проходит через положение, определяемое уравнением Лауэ для каждого луча пучка. Если построить кривую зависимости рассеянной интенсивности R от угла ϑ , $R(\vartheta)$, то, хотя форма ее зависит от геометрии съемки, но интегральный коэффициент отражения

$$\rho = \int_{\vartheta_0 - \varepsilon}^{\vartheta_0 + \varepsilon} \frac{R(\vartheta)}{I_0} \, d\vartheta$$

величина постоянная для данного кристалла и пропорциональная (коэффициент 1/I₀) площади под кривой распределения интенсивности в функции угла отклонения кристалла от положения, даваемого уравнением Лауэ¹.

Действительно, так как $d\vartheta = \omega dt$, то $R(\vartheta) d\vartheta = \omega \int R(\vartheta) dt = \omega E$, где E — общая энергия, рассеиваемая кристаллом за время, пока узел ОР касается сферы распространения (т. е. пока интенсивность рассеяния не равна нулю). Теперь $\rho I_0 = E\omega$.

Вычислим значение ρ для малого кристалла. Поскольку интегральная интенсивность ρI_0 не зависит от расходимости и немонохроматичности пучка, будем снова считать пучок параллельным и монохроматичным.

На рис. 7.1 представлено построение Эвальда для кристалла в момент измерения интегральной интенсивности. Кристалл вращается со скоростью ω вокруг оси в точке *P*. При этом с той же угловой скоростью вращается вокруг точки *O* жестко связанная с ним OP. Для любого фиксированного \overline{K} интенсивность определяется из выражения (6.16), а общая интенсивность, рассеянная кристаллом в этом положении: $I = (I_{3n}|F|^2 Ld\Omega$.

Интегрирование проводят в пределах телесного угла Ω , под которым из точки *P* можно видеть сечение сферой Эвальда узла OP. При вращении кристалла сфера отражения «заметает» весь объем узла. Пусть α — угол между \overline{OP} и \overline{OM} . Поворот кристалла на $d\alpha$ происходит за время $d\alpha/\omega$, а энергия рассеянная кристаллом за это время, равна $I(d\alpha/\omega)$.

Тогда общая энергия, рассеянная кристаллом за время «контакта» сферы Эвальда и узла ОР:

$$E = I_{\partial \pi} |F|^2 \int_{\Phi} \frac{d\alpha}{\omega} \int_{\Omega} L d\Omega = \frac{I_{\partial \pi} |F|^2}{\omega} \iint L d\alpha d\Omega.$$

Угол $d\Omega$ вырезает на сфере отражения площадку $dS = d\Omega/\lambda^2$. При повороте на $d\alpha$ эта площадка порождает объем ²

$$dV^* = dS \cdot OM \cdot d\alpha \cos \vartheta = \lambda^{-3} \sin 2\vartheta d\alpha d\Omega.$$

² $OM = [\overline{K}] = 1/d_{HKL} = 2 \sin \vartheta/\lambda$. Произведение *OM* da дает смещение, перпендикулярное *OM*, а не нормальное площадке dS (т. е. вдоль *PM*). Искомое смещение *OM* с учетом того, что угол между *PM* и *OM* составляет (90— ϑ), равно

 $OM' = OM d\alpha \sin (\langle OMP \rangle) = OM \cos \vartheta d\alpha.$

¹ Площадь под кривой называется интегральной интенсивностью I=ρI₀.

Учтем, что dV^* — элемент объема узла ОР, т. е. $dV^* = dh_1 dh_2 dh_3 / V_{\pi}$, где V_{π} — объем элементарной ячейки кристаллической решетки.

Таким образом:

ł

$$d\alpha d\Omega = \lambda^3 dV^*/\sin 2\vartheta = (\lambda^3/\sin 2\vartheta V_{\mathfrak{n}}) dh_1 dh_2 dh_3$$
 и

$$E\omega = I_{\vartheta \pi} |F|^2 (\lambda^3/\sin 2\vartheta V_{\mathfrak{n}}) \int_{V^*} L dh_1 dh_2 dh_3.$$
(7.1)

В выражение (7.1) входит интеграл вида $\int \frac{\sin^2(\pi N_1 h_1)}{\sin^2(\pi h_1)} dh_1$, который равен нулю за пределами узла

обратной решетки, поэтому можно расширить пределы интегрирования по h_1 от -1/2 до +1/2:

$$\int_{-1/2}^{+1/2} \frac{\sin^2\left(N_1 \pi h_1\right)}{\sin^2\left(\pi h_1\right)} dh_1 = N_1^1.$$
(7.2)

С учетом (7.2) выражение (7.1) можно представить в виде $E\omega = I_{3\pi} |F|^2 \lambda^3 N_1 N_2 N_3 / (\sin 2\vartheta V_\pi)$, а так как $N = V/V_{\pi}$, где V — облучаемый объем кристалла, то с учетом (6.5) окончательно для интегрального коэффициента отражения от монокристалла получим¹

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2\sin 2\vartheta} \frac{\lambda^3}{V_{g}^2} |F| V^2 = QV, \quad (7.3)$$

где Q — отражательная способность единицы объема кристалла.

¹ Для вычисления введем $u=N_1\pi h_1$, тогда $\pi h_1=u/N_1$ мало, так как N_1 — число элементарных ячеек в кристалле вдоль a — велико. Поэтому $\sin^2(\pi h_1) = (\pi h_1)^2 = u^2/N_1^2$. С учетом того, что $du=N_1\pi dh_1$, получим

$$\int_{-1/2}^{+1/2} \frac{\sin^2(N_1 \pi h_1)}{\sin^2(\pi h_1)} dh_1 = \frac{N_1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2} du = N_1.$$

² Разные блоки идеально мозаичного кристалла «отражают» в разные моменты времени или от разных точек фокуса. Рассеянное ими излучение может попадать в точку наблюдения и одновременно, но из-за хаотичности распределения блоков по ориентировкам разность фаз волн, рассеянных разными блоками, изменяется непрерывно и блоки рассеивают некогерентно. Поэтому складываются интенсивности рассеяния от разных блоков.

7.2. Интегральная интенсивность отражения от поликристалла

В поликристаллическом агрегате малые кристаллики могут иметь любые ориентировки в пространстве¹. ОР поликристаллического образца будет состоять из совокупности узлов ОР составляющих его монокристаллов. Поэтому радиусы-векторы узлов, будучи одинаковыми по величине $|\bar{K}| = 1/d_{HKL}$, ориентированы в пространстве



Рис. 7.2. К определению интегральной интенсивности отражения от поликристалла

произвольно. Следовательно, их концы образуют сферу с центром в точке O (начало координат OP) и радиусом $1/d_{HKL}$ (рис. 7.2).

Однако в формироваинтерференционного нии максимума участвуют только те плоскости, нормали к которым образуют с падающим пучком углы от 90—Ф₀—d́Ф до $90 - \vartheta_0 + d\vartheta$. Общее число нормалей к плоскости {hkl}, концы которых попадают на сферу (количество узлов *ĤKL* обратной решетки монокристалла, образующих сферу «узла

OP» поликристалла), равно $M \cdot p_{hkl}$, где M — число зерен в облучаемом объеме V, а p_{hkl} — фактор повторяемости, т. е. число плоскостей в совокупности {hkl}.

Доля нормалей, попадающих в «отражающее» положение, равна отношению площади сферического слоя $2\pi(1/d)^2 \cos \vartheta_0 d2\vartheta$ и поверхности сферы $4\pi(1/d)^2$. Тогда число «отражающих» плоскостей, т. е. число зерен, в которых плоскости {*hkl*} находятся в «отражающем» положении: $M' = Mp_{hkl} \frac{\cos \vartheta_0}{2} d2\vartheta$.

¹ Здесь рассматривается поликристалл, в котором нет преимущественной ориентировки кристаллов, т. е. текстуры. Поэтому полученные в этом разделе формулы справедливы для материалов, в которых текстура или отсутствует, или слабо выражена, а количество зерен в облучаемом объеме велико.

Интенсивности, рассеянные разными кристалликами поликристалла, суммируются так же, как и интенсивности, рассеянные отдельными блоками идеально мозаичного кристалла, т. е. полная мощность, расеянная поликристаллом, при повороте его от угла $2\vartheta_1$ до $2\vartheta_2$

$$I = M' \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I(2\vartheta) \, d2\vartheta = M p_{hkl} \frac{\cos \vartheta_0}{2} \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} I(2\vartheta) \, d2\vartheta.$$

Поскольку $\int I(2\vartheta) d2\vartheta$ — интегральная интенсивность рассеяния одним кристалликом объема $V_{\kappa p}$, т. е. $\int I(2\vartheta) d2\vartheta = \rho I_0 = I_0 Q V_{\kappa p}$, то

$$I = 0.5Mp_{hkl}\cos\vartheta_{\theta}QV_{RP} = 0.5Qp_{hkl}\cos\vartheta_{\theta}V, \qquad (7.4)$$

а интенсивность, приходящаяся на единицу длины дебаевского кольца¹ радиусом *r*=*R* sin 20 на расстоянии *R* от образца:

$$I_{e_{\pi}} = I/2\pi R \sin 2\vartheta = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \times \frac{\lambda^3}{16\pi R} \cdot \frac{p_{hhl} |F|^2}{V_{\pi}^2} V.$$
(7.5)

7.3. Влияние поглощения на интенсивность максимумов

Поглощение лучей, как падающих, так и рассеянных, уменьшает величину интегральной интенсивности. По-

этому в выражении (7.3) - (7.5) надо ввести абсорбционный множитель $A(\vartheta) < 1$.

Легко вывести выражение для абсорбционного множителя при съемке как монокристаллов, так и поликристаллических образцов достаточно большой толщины, когда лучи



Рис. 7.3. К выводу выражения для абсорбционного множителя интенсивности

¹ В разделе III будет показано, что рассеянные поликристаллом в направлении максимума интенсивности лучи образуют в пространстве конус с углом раствора 400 (дебаевский конус), который сечется плоскостью, нормальной оси конуса, по так называемому дебаевскому кольцу.

отражаются от грани, параллельной плоской внешней поверхности образца (рис. 7.3). Такой «симметричный» случай реализуется почти всегда при работе на дифрактометре.

В этом случае первичный пучок, дошедший до отражающего слоя, уже будет ослаблен; его интенсивность уменьшится до $I_0 \exp(-\mu x)$. Точно так же и интенсивность рассеянных лучей, прошедших сквозь кристалл, уменьшится в $\exp(-\mu x)$ раз, так что для рассеивающего объема толщиной $dx dl = QI_0 \exp(-\mu x) dx \cdot \exp(-\mu x) =$ $= QI_0 \exp(-2\mu x) dx$.

Проинтегрировав, получим

$$I = QI_0 \int_{0}^{L/\sin\vartheta} \exp\left(-2\mu x\right) dx = QI_0 [1 - \exp \times$$

 $\times (-2\mu L/\sin \vartheta)]/2\mu$.

Для предельного случая, когда $L = \infty$ (практически при достаточно толстом объекте, когда L в десять раз превышает толщину полупоглощающего слоя):

$$I = I_0 QV/2\mu$$
, r.e. $A(\vartheta) = 1/2\mu$. (7.6)

Для несимметричной съемки от плоского шлифа (угол скольжения луча по отношению к поверхности шлифа α не равен ϑ) абсорбционный множитель зависит, кроме линейного коэффициента ослабления μ , еще и от углов α и ϑ .

При съемке обычных цилиндрических образцов влияние поглощения зависит от угла скольжения ϑ и от произведения μr , где μ — линейный коэффициент поглощения лучей в исследуемом образце, а r — радиус образца.

Абсорбционный множитель для цилиндрических образцов уменьшается (поглощение сильнее снижает интенсивность) с уменьшением ϑ и с ростом μ *r*.

7.4. Влияние тепловых колебаний атомов на интенсивность рассеяния кристаллами

Тепловые колебания приводят к смещению атомов из узлов идеальной решетки. Значит, появляется дополнительная разность фаз между лучами, рассеянными разными атомами, что дает в результате уменьшение амплитуды и интенсивности интерференционных максимумов (см. гл. 6).

При расчете этого ослабления будем иметь в виду, что:

 частота тепловых колебаний атомов на несколько порядков меньше, чем частота рассеиваемого излучения (обычно 10¹² и 10¹⁸ с⁻¹ соответственно), поэтому в каждом акте рассеяния можно считать атом неподвижным;

2) время наблюдения велико по сравнению с периодом колебаний атомов, поэтому необходимо усреднять интенсивность по разным конфигурациям атомов. Выражение (6.13) с учетом тепловых смещений можно написать $Y_{\rm KP} = E_{\rm 3D} F \sum_{m=1}^{N} \exp[-2\pi i (\overline{K}, \overline{r_m} + \overline{u_m})]$,

где $\overline{u_m}$ — мгновенное смещение *m*-го атома из своего узла.

Интенсивность рассеянных лучей найдем, помножив амплитуду У на сопряженную величину:

$$I_{\rm Kp} = YY^* = I_{\Im\Pi} |F|^2 \sum_n \sum_m \exp\left[-2\pi i \,\overline{K} \left(\overline{r_n} + \overline{u_n} - \overline{r_m} - \overline{u_m}\right)\right] =$$
$$= I_{\Im\Pi} |F|^2 \sum_n \sum_m \exp\left[-2\pi i \,\overline{K} \left(\overline{r_n} - \overline{r_m}\right)\right] \exp\left[-2\pi i \,\overline{K} \left(\overline{u_n} - \overline{u_m}\right)\right].$$
(7.7)

Очевидно, каждый из N членов двойной суммы уравнения (7.7), для которых n=m, равен единице. Обозначив сумму уравнения без этих слагаемых через $\sum_{n} \sum_{m \neq n}$, можно записать его так:

$$I_{\mathrm{Kp}} = I_{\Im \pi} |F|^{2} \left\{ N + \sum_{n \, m \neq n} \exp\left[-2\pi i \, \overline{K} \left(\overline{r_{n}} - \overline{r_{m}}\right)\right] \exp \times \left[-2\pi i \, \overline{K} \left(\overline{u_{n}} - \overline{u_{m}}\right)\right] \right\}.$$
(7.8)

Множитель $\exp[-2\pi i (\vec{r_n} - \vec{r_m})K]$ не зависит от времени. Для того чтобы найти сумму из уравнения (7.8), нужно найти выражение величины $\exp[-2\pi i \vec{K}(\vec{u_n} - \vec{u_m})]$, усредненной по времени.

Обозначим $2\pi K(\overline{u_n-u_m})$ через p_{nm} и разложим одну из этих усредненных по времени комплексных величин в ряд:

$$\langle \exp[-ip] \rangle = 1 - i \langle p \rangle - \frac{\langle p^2 \rangle}{2} + \frac{i \langle p^3 \rangle}{6} + \frac{\langle p^4 \rangle}{24} + \dots$$

Так как противоположные по направлению равновеликие смещения атомов равновероятны и одинаково часты, равновелики противоположные по направлению разности $u_n - u_m$. Поэтому усредненные значения нечетных степеней величины p_{nm} равны нулю, так что величина $\langle \exp[-ip] \rangle$ является действительной. Поскольку тепловые смещения атомов из положения равновесия малы, пятым и более далекими членами разложения можно пренебречь. Следовательно, можно принять, что

$$\langle \exp\left[-i\rho\right] \rangle pprox 1 - \frac{\langle p^2 \rangle}{2} pprox \exp\left[-\langle p^2 \rangle/2\right].$$

При усреднении двойной суммы уравнения (7.8) следует учесть, что

$$p_{nm} = 2\pi \overline{K} \left(\overline{u}_n - \overline{u}_m \right) = 4\pi \sin \vartheta \left(u_{nK} - u_{mK} \right) \lambda^{-1},$$

где u_{nK} и u_{mK} — проекции смещений *n*-го и *m*-го атомов на направление \overline{K} . Отсюда $\langle p^2 \rangle = 16\pi^2 \sin^2 \vartheta \langle (u_{nK} - u_{mK})^2 \rangle \overline{\lambda}^{-2} = = 16\pi^2 \sin^2 \vartheta (\langle u_{nK}^2 \rangle + \langle u_{mK}^2 \rangle - 2 \langle u_{nK} u_{mK} \rangle) \lambda^2$.

13-119

4

Сделанное выше упрощающее предположение о взаимной независимости тепловых колебаний атомов приводит к очевидному заключению, что $< u_{nK} \cdot u_{mK} > = 0$.

Так как усредненные по времени значения энергии колебаний всех атомов решетки равны между собой, то $\langle u_{nK}^2 \rangle = \langle u_{mK}^2 \rangle =$ $= < u_{K}^{2} > .$

Учитывая это, можно записать:

$$I = I_{\Im \Pi} |F|^{2} \left\{ N + \exp\left(-16\pi^{2} < u_{K}^{2} > \frac{\sin^{2} \vartheta}{\lambda^{2}}\right) \times \\ \times \sum_{n \ m \neq n} \exp\left[-2\pi i \overline{K} \left(\overline{r_{n}} - \overline{r_{m}}\right)\right] \right\} = I_{\Im \Pi} |F|^{2} \times \\ \times \left\{ N + e^{-2M} \sum_{n \ m \neq n} \exp\left[-2\pi i \overline{K} \left(\overline{r_{n}} - \overline{r_{m}}\right)\right] \right\},$$

$$rge \ M = 8\pi^{2} < u_{K}^{2} > \sin^{2} \vartheta / \lambda^{2}.$$

$$Oghako \sum_{n \ m \neq n} \exp\left[-2\pi i \overline{K} \left(\overline{r_{n}} - \overline{r_{m}}\right)\right] = L - N,$$

где L — интерференционная функция для неискаженной решетки. Поэтому.

$$I = I_{\partial \pi} |F|^2 [Le^{-2M} + N(1 - e^{-2M})].$$
(7.9)

Выражение для І состоит из двух частей, по-разному зависящих от отношения sin ϑ/λ . Первая часть $I_{\vartheta\pi}|F|^2Le^{-2M}$ характери-зуст интенсивность структурных линий. Тепловые колебания, нарушающие совпадение фаз лучей, рассеянных разными атомами кристалла, ослабляют линии (величина e^{-2м} — температурный, дебаевский множитель интенсивности - меньше единицы).

Второе слагаемое $I_{2\pi}|F|^{2}N(1-e^{-2M})$, монотонно возрастающее с увеличением пропорциональных между собой величин $|\overline{K}|$, sin ϑ/λ , описывает интенсивность диффузного фона, возникающего вследствие смещения атомов из узлов кристаллической решетки. Величину e^{-M} можно внести в выражение для F, заменив атом-

ную функцию рассеяния f на fe-м.

Таким образом, тепловые колебания уменьшают атомную функ-цию рассеяния в е^м раз.

Для непримитивных решеток следует вычислять структурную амплитуду по формуле

$$F = \sum_{j=1}^{i} f_j e^{-M_j} \exp \left[-2\pi i \left(Hm_j + Kp_j + Lq_j\right)\right].$$

Рассмотрим подробнее величину $M = 8\pi^2 < u_K^2 > \sin^2 \vartheta |\lambda^2|$.

Если предположить, что каждый атом (ион) колеблется неза-висимо от соседей и совершенно изотропно (приближение Дебая), то для кристаллов кубической синогонии для любых индексов отражающей плоскости $< u_K^2 > = < U^2 > /3$, где $< U^2 > -$ средний квадрат полного смещения атома из положения равновесия. Для таких кристаллов $M = 8\pi^2 < U^2 > \sin^2 \vartheta / 3\lambda^2$.

В дебаевском приближении

$$\langle U^2 \rangle = \frac{9}{\pi^2} \frac{h^2}{mk\theta^2} T\left(\frac{x}{4} + \Phi(x)\right), a$$
$$M = \frac{6h^2}{mk\theta} \left(9/4 + \frac{\Phi(x)}{x}\right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}, \qquad (7.10)$$

иде m — масса атома в граммах; θ — характеристическая температура, которая связана с максимальной частотой колебаний дебаевского спектра выражением $\theta = hv_{max}/k$. $\Phi(x)$ — протабулированная функция Дебая (табл. 7.1).

x	Φ (<i>x</i>)	x	Φ (x)	x	Φ (x)	x	Φ (x)
0,2 0,4 0,6 0,8 1,0	0,951 0,904 0,860 0,818 0,778	1,2 1,4 1,6 1,8	0,740 0,704 0,669 0,637	2,0 2,5 3,0 4	0,607 0,540 0,483 0,388	5 6 7 8	0,321 0,271 0,234 0,205

Т	а	б	л	И	Ц	а	7.1.	Функция	Дебая
---	---	---	---	---	---	---	------	---------	-------

Рентгеновскую характеристическую температуру можно определить, измеряя интегральную интенсивность отражения при двух различных температурах съемки.

В табл. 7.2 приведены значения Өрент для ряда элементов.

Таблица	7.2.	Характеристические	температуры	некоторых	тел	θ	p
---------	------	--------------------	-------------	-----------	-----	---	---

Элемент	ө _р , қ	Элемент	ө _р , қ	Элемент	ө _р , к
Cu Ag Au Be Mg	315 215 170 1000 290	А1 С (алмаз) Si* Ge Pb Cr	398 2340 550 295 88 485	Mo W Fe Co Ni Pt	380 310 453 385 375 225

Как следует из выражений (7.9) и (7.10), чем ниже характеристическая температура, выше температура съемки и больше величина sin ϑ/λ , тем сильнее тепловые колебания ослабляют интенсивность интерференционных максимумов.

7.5. Принципы динамической теории рассеяния (оптическая теория)

В кинематической теории при подсчете интенсивности, pacceянной кристаллом, суммируется вклад от отдельных малых когерентно

195

рассеивающих блоков (областей когерентного рассеяния — OKP). Амплитуда волны, рассеянная таким блоком, мала по сравнению с амплитудой падающей волны, поэтому взаимодействием падающей и рассеянной волн можно пренебречь. Если же размеры кристалла достаточно велики и он по всему объему имеет правильное строение, то пренебречь указанным взаимодействием нельзя⁴. Поэтому при расчете интенсивности, рассеянной кристаллом совершенного строения, это взаимодействие надо учитывать.

Рассмотрим (вслед за Дарвиным) рассеяние от кристалла, заполняющего половину пространства, в котором рассеивающие плоскости параллельны поверхности. Это так называемый случай Брэгга, чаще всего реализующийся при измерении интенсивности в рентгеноструктурном анализе.

Найдем интенсивность, а затем и амплитуду лучей, рассеянных одной атомной плоскостью под углом ϑ к ней (см. гл. 6, рис. 6.10). Используем подход раздела 7.1, учтя, что узел ОР имеет теперь форму стержня, вытянутого вдоль вектора ОР (т. е. вдоль нормали к плоскости), и что рассчитывается интенсивность рассеяния при фиксированном значении ϑ . Тогда интегрирование по $d\alpha$ (т. е. dh_3 , нормальном к отражающей плоскости) отбрасывается, остается интегрирование по $d\Omega$ (см. рис. 7.1), причем $d\Omega = \lambda^2 dS^*/\sin \vartheta$, где dS^* — элемент площади узла, нормальный ОМ.

Теперь мощность, рассеянная атомной плоскостью по аналогии с (7.1) и с использованием (7.2), равна

$$E\omega = S_0 I_0 |q|^2 = I_{\partial \pi} |F|^2 \lambda^2 N_1 N_2 / S_8 \sin^2 \theta^2$$
(7.11)

Так как $S_n = 1/n_0$ и $N_4N_2 = n_0S = n_0S_0/\sin \vartheta$, где n_0 — число рассенвающих ячеек на единицу площади; S — облучаемая площадь; S_0 — сечение падающего на плоскость под углом ϑ пучка; $|q|^2$ — отражающая способность плоскости, то (7.11) можно переписать: $I_0|q|^2 = I_{2n}|F|^2\lambda^2n_0^2/\sin^2\vartheta$.

Если n — число рассеивающих центров в единице объема ($n = 1/V_n$) и d — межплоскостное расстояние рассеивающих плоскостей, то $n = n_0 d^{-1}$; $n_0 = nd = d/V_n$.

Окончательно получим $|q|^2 = (I_{2\pi}/I_0) |F|^2 \lambda^2 d^2 / (V_{\pi}^2 \sin^2 \vartheta).$

Тогда с учетом (6.4)

$$|q_{11}| = \frac{e^2}{mc^2} \frac{|E|\lambda d}{V_{\rm R}\sin\theta} |\cos 2\theta| + |q_{\perp}| = \frac{e^2}{mc^2} \frac{|F|\lambda d}{V_{\rm R}\sin\theta} , \quad (7.12)$$

² Принято, что облучаемый участок плоскости содержит N_1 и N_2 ячеек рассеивающей способностью F вдоль направлений a и b соответственно; $S_n = (ab)$ — площадь рассеивающей ячейки.

¹ Это было яспо уже при построении кинематической теории рассеяния. В связи с этим одновременно Дарвиным и Эвальдом были заложены основы динамической теории рассеяния, учитывающей такое взаимодействие. Оказалось, что геометрия интерференционной картины по обеим теориям практически совпадает, а различаются только интегральные интенсивности максимумов. Для большинства материалов и природных кристаллов справедливее кинематическая теория, однако для кристаллов с малой плотностью дефектов кристаллического строения интенсивность максимумов ближе к рассчитанной по динамической теории рассеяния.

где q_{\parallel} и q_{\perp} — доля амплитуды падающей волны, рассеянной атомной плоскостью, для случая, когда вектор напряженности электрического поля лежит соответственно в плоскости падения или перпендикулярен ей (см. раздел 6.1). Так как фаза рассеянных волн отстает от фазы падающей волны на $\pi/2$, получим $\exp((i\pi/2) = -i$:

$$q_{\parallel} = -i |q_{\parallel}| \times q_{\perp} = -i |q_{\perp}|.$$

ŧ

Такие же выражения для q можно получить с помощью метода Френеля из световой оптики, полагая, что амплитуда, рассеянная

одной ячейкой, — F, а распределение рассеивающих ячеек непрерывно по фронту волны.

Простой расчет показывает, что $|q| \approx 10^{-5} \div 10^{-4}$, значит, уже после рассеяния $10^4 - 10^3$ слоями (размер кристалла $10^{-3} \div 10^{-4}$ мм) амплитуда рассеянной волны сравнима с амплитудой падающей волны и пренебречь их взаимодействием нельзя.

Теперь рассмотрим рассеяние идеальным кристаллом (рис. 7.4). Прямые линии изображают следы рассеивающих плоскостей, которые имеют номера 0, 1, 2..., r. Пусть плоская волна с амплитудой T₀ падает на кристалл под углом Ф. Обозначим как T_r амплитуду волны, падающей на r-тую плоскость. Амплитуды рассеянных под углом Ф плоскостями О и r волн обо-



(7.12')

Рис. 7.4. К выводу формулы (7.16)

значим соответственно S_0 и S_r . Тогда, пренебрегая поглощением ¹, получим отношение амплитуды, рассеянной одной плоскостью в направлении отражения, к амплитуде падающей волны $A_p/A_0 = -iq$, а отношение в направлении падающей волны $A_p/A_0 = -iq$, q_0 даются (7.12) с $F = F(2\vartheta)$ и F = F(0) соответственно.

Амплитуду волны, прошедшей через плоскость r, можно записать как $T_r(1-iq_0)$, а рассеянную этой плоскостью как $-iqT_r$. Тогда амплитуда волны, падающей на плоскость r+1, складывается из T_r , прошедшей путь между плоскостями r и r+1 и отставшей по фазе на $\varphi = 2\pi\lambda^{-1}d\sin\vartheta = m\pi + \delta$ (δ — малая величина, так как ϑ мало отличается от угла ϑ_0 , удовлетворяющего условию Вульфа Брэгга), и волны s_{r+1} , рассеянной обратно плоскостью r. Эта волна прошла двойной путь и имеет разность фаз 2 φ . На основании изложенного

$$T_{r+1} = T_r (1 - iq_0) \exp(-i\varphi) - iqS_{r+1} \exp(-2i\varphi).$$

Используя те же рассуждения, получим

$$T_r = T_{r-1} (1 - iq_0) \exp(-i\varphi) - iqS_r \exp(-2i\varphi);$$

$$S_r = -iqT_r + S_{r+1} (1 - iq_0) \exp(-i\varphi).$$

¹ Рассматриваем пока только волну, поляризованную так, что вектор напряженности электрического поля перпендикулярен плос-кости падения.

Обозначим $\exp(-i\varphi) = a$ и $(1-iq_0) = b$ и перепишем все три уравнения вместе:

$$T_{r+1} = T_r ab - iqS_{r+1}a^2; \quad T_r = T_{r-1}ab - iqS_r a^2;$$

$$S_r = -iqT_r + S_{r+1}ab. \quad (7.13)$$

Исключив из системы (7.13) S_r и S_{r+1} , получим рекуррентное уравнение относительно T_r :

$$(T_{r+1}+T_{r-1}) a \cdot b = T_r (1+a^2 b^2+a^2 q^2). \tag{7.14}$$

Решим это уравнение подстановкой $T_{r+1} = xT_r$, причем x не зависит от r. Не только фазовый множитель $\exp(-i\varphi)$, но и T_r медленно меняется от плоскости к плоскости, так как φ очень близко к $m\pi$. Поэтому можно положить $x = (1-\eta)\exp(-im\pi)$.

к *тл*. Поэтому можно положить $x = (1 - \eta) \exp(-im\pi)$. Подставив $T_{r+1} = xT_r$ и $xT_{r-1} = T_r$ в (7.14) с учетом выражения для <u>x</u>, получим $ab[1 - \eta + (1 - \eta)^{-1}] = 1 + a^2b^2 + a^2q^2$.

Раскрывая скобки и сохраняя лишь квадраты малых величин η , δ , q и q_0 , получим с учетом замен a и b

$$\eta^2 = q^2 - (q_0 + \delta)^2. \tag{7.15}$$

Поскольку $T_{r+1} = xT_r$, то из системы (7.13) следует, что $S_{r+1} = xS_r$, а из третьего уравнения системы (7.13) можно найти $S_0/T_0 = = -iq[1-x(1-iq_0)\exp(--i\varphi)]^{-1} = S_r/T_r$.

Пренебрегая квадратами малых величин в знаменателе и принимая во внимание (7.15), получим

$$\frac{S_0}{T_0} = \frac{-q}{q_0 + \delta \pm \sqrt{(q_0 + \delta)^2 - q^2}} = \frac{-q}{\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon^2 - q^2}}.$$
 (7.16)

Выражение (7.16) представляет отношение амплитуд отраженного и падающего пучков на поверхности кристалла. Из него же вытекает, что отношение интенсивностей этих пучков $(S_0/T_0)^2 = R(\vartheta)$ в узкой области значений $\varepsilon(-q < \varepsilon < +q)$ равно единице, т. е. от-



Рис. 7.5. Кривая отражения для идеального кристалла

ражение от идеального кристалла в отсутствие поглощения должно быть полным. Вне этой области интенсивность рассеяния резко падает (рис. 7.5).

Tak Kak $\varepsilon = q_0 + \delta = q_0 + d + 2\pi d \sin \theta / \lambda - m\pi$, το $2\pi d \sin \theta / \lambda = m\pi - q_0 + \varepsilon$; $2\pi (\sin \theta - \sin \theta_0) d / \lambda = \delta + \delta = 2\pi d \cos \theta \Delta \theta / \lambda^{*1}$.

Последнее выражение не учитывает смещение максимума интенсивности из ϑ_0 в ϑ_1 из-за преломления рентгеновских лучей в кристалле. Изменение длины волны в результате преломления приводит к тому, что уравнение Вульфа — Брэгга можно представить в

*1 При $\vartheta = \vartheta_0$, $\delta = 0$, а $\Delta \vartheta = \vartheta - \vartheta_0$; из-за малости $\vartheta - \vartheta_0 \cos \vartheta$ можно считать равным $\cos \vartheta_0$.

виде $2 v d \sin \vartheta_1 = n\lambda_0$ (v — коэффициент преломления рентгеновских лучей, данные гл. 5), а не как $2d \sin \vartheta_0 = n\lambda_0$, т. е. $\sin \vartheta_1 = v \sin \vartheta_0 *^1$.

ł

1 ---

Поэтому правильнее записать $\Delta \vartheta = \vartheta - \vartheta_1$, а не $\vartheta - \vartheta_0$, и тогда *2

$$\vartheta - \vartheta_1 = \Delta \vartheta = \lambda \varepsilon \left(2\pi d \cos \vartheta_0 \right)^{-1}. \tag{7.17}$$

Область отражения идеальным кристаллом составляет $\varepsilon = 2q$ $(q \approx 10^{-4})$, что соответствует величине $2\Delta \vartheta$ в 10—40 угловых секунд.

Интегральная интенсивность ρ_g^{*3} определяется площадью под кривой отражения $R(\vartheta)$ (рис. 7.5):

$$\rho_{\pi} = \int_{-\infty}^{+\infty} R(\vartheta) \, d\vartheta = \int \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 d\varepsilon \, \frac{d\vartheta}{d\varepsilon} \, .$$

$$H_3(7.17) \, d\vartheta/d\varepsilon = \lambda/2\pi d\cos\vartheta_0,$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 d\varepsilon = \int_{-\infty}^{-q} \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 d\varepsilon + \int_{-q}^{+q} \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 d\varepsilon + \\
+ \int_{q}^{\infty} \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 d\varepsilon = 2q + 2 \int_{q}^{\infty} \frac{q^2}{(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - q^2})^2} \, d\varepsilon^{*4};$$

$$\int_{q}^{\infty} \frac{q^2 (\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - q^2})^2}{(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - q^2})^2 (\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - q^2})^2} \, d\varepsilon = \\
= \frac{1}{q^2} \int_{0}^{\infty} (2\varepsilon^2 - 2\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - q^2} - q^2) \, d\varepsilon = \frac{1}{3} q.$$

Таким образом, $\rho_{\rm H} = 8\lambda q (6\pi d \cos \vartheta_0)^{-1}$.

Если учесть, что падающий луч неполяризован, то $\rho_{\pi} = = 4\lambda (q_{\parallel} + q_{\perp}) (6\pi d \cos \vartheta_0)^{-1}$, что по (7.12) дает окончательно

$$\rho_{\rm f} = \frac{E\omega}{I_0} = \frac{8}{3\pi} \frac{1 + |\cos 2\vartheta|}{2\sin 2\vartheta_0} \frac{e^2}{mc^2} \lambda^2 \frac{F(2\vartheta)}{V_{\rm f}} \,. \tag{7.18}$$

Эта формула существенно отличается от (7.3), представляющей интегральную интенсивность для идеально мозаичного кристалла.

^{*1} Так как $v \approx 1 \cdot 10^{-5}$, то разница между ϑ_1 и ϑ_0 составляет несколько угловых секунд.

^{*2} Не вдаваясь в подробности, укажем, что є в этом случае характеризует отклонение от ϑ_1 , так же как δ характеризует отклонение от ϑ_0 .

^{*3} р_д имеет смысл интегральной интенсивности отражения от единичной площади поверхности идеального кристалла.

^{*4} Как было указано выше, в пределах области отражения $(S_0/T_0)^2 = 1$.

Таблица 7.3. Сравнительная интенсивность отражения от монокристалла Al

HKL	р _д	ρ _R	ρ ₉
111	19,6	818,3	580
222	6,3	157,9	141,1
333	0,37	1,39	1,43

При выводе выражения (7.18) мы не учитывали влияние поглощения, которое, конечно, уменьшает значение ρ_{π} . На рис. 7.5 штриховой кривой для примера показана кривая отражения с учетом поглощения *.

Сравним численные значения ρ , рассчитанные по (7.3) и (7.18), с экспериментально наблюдаемым (ρ_{θ}) для монокристалла Al (излучение — Мо K_{α}) (табл. 7.3).

Видно, что для сильных максимумов различие между ρ_{x} и ρ_{κ} в 30—40 раз, причем ρ_{π} гораздо меньше. Для слабых максимумов это различие уменьшается.

Экспериментальные данные показывают, что подавляющее большинство природных кристаллов и искусственно полученных металлических монокристаллов не являются ни идеально мозанчными, ни идеальными.

В случае поликристаллов результаты гораздо ближе к рассчитанным по кинематической теории, кроме самых сильных максимумов.

Хотя коэффициент отражения $R(\mathbf{0})$ для идеального кристалла равен единице, что намного больше, чем для идеально-мозаичного кристалла, интегральное отражение последнего значительно интенсивнее, так как для идеального кристалла ширина области отражения на 1—2 порядка меньше, чем для идеально мозаичного.

Одновременно с динамической теорией Дарвина (оптическая трактовка) был развит Эвальдом и Лауэ кванто-механический подход к учету взаимодействия падающей и рассеянной воли в кристалле. Он оказался очень плодотворным для объяснения динамических эффектов в дифракционной электронной микроскопии (см. гл. 21) и рентгеновской дифракционной микроскопии (см. гл. 15).

Подход Эвальда подробно изложен В. И. Ивероновой и Г. П. Ревкевич, он использован в гл. 21 для объяснения эффекта аномального поглощения электронов, его применение для объяснений динамических эффектов в рентгеновской топографии изложено В. Т. Бубликом и А. Н. Дубровиной.

7.6. Первичная и вторичная экстинкция

Если на идеальный кристалл падает пучок рентгеновских лучей под углом ϑ₀ (точнее ϑ₁), соответствующим условию Вульфа—Брэгга, то вследствие многократных «отражений» первичная волна быстро

^{*} Влияние поглощения можно учесть, если вслед за Принсом положить $T_r = (1 - ig_0 - h)$, где h - доля амплитуды, теряющаяся при прохождении через плоскость r из-за поглощения.

гасится, и в отражении участвуют только верхние слои кристалла. Причиной этого является то, что дважды рассеянная волна, распространяясь в направлении первичной, отстает по фазе от падающей на я и ослабляет ее. Такое явление Дарвин назвал первичной экстинкцией. Она наблюдается в том случае, если угол падения первичной волны лежит внутри области отражения идеального кристалла. С формальной точки зрения эффект первичной экстинкции можно трактовать как увеличение коэффициента линейного ослабления µ, так как энергия падающей волны убывает не только за счет истинного поглощения, но и из-за перекачки ее в рассеянную волну.

Ослабление амплитуды первичной волны определяется условием (см. выше) $T_r = xT_{r-1} = (1-\eta) \exp(-im\pi) \cdot T_{r-1}$.

Так как η внутри области отражения мало, то $1-\eta \approx e^{-\eta}$, и интенсивность, падающая на плоскость r, уменьшается в $e^{-2\eta}$ раз. Иными словами, 2η играет здесь роль коэффициента ослабления.

Из (7.15) и (7.16) следует, что $\eta = \sqrt{q^2 - \epsilon^2}$ и в связи с тем, что $|\epsilon| < q$, η — всегда действительное, а его среднее значение $<\eta > = \pi q/4$.

Следовательно, $2 < \eta > = \pi q/2$, что является величиной порядка 10^{-4} . В то же время истинное поглощение, определяемое произведением $\tau t \approx 10^{-6}$, в 100 раз меньше. Значит, первичная экстинкция вызывает значительно более сильное ослабление интенсивности.

Решая систему уравнений (7.13) для идеального кристалла конечного размера, содержащего p плоскостей (размер L=pd), Дарвин показал, что для плоскополяризованного излучения

$$\rho_{\mu\perp} = \lambda q_{\perp} \operatorname{th} p q_{\perp} / (2d \cos \vartheta_0). \tag{7.19}$$

В то же время из (7.3) можно получить $\rho_{k\perp} = pq_{\perp}^2 \lambda/2d \cos \vartheta_0$, если принять, что $V = pd/\sin \vartheta$, ($s_0 = 1 \text{ мм}^2$). Тогда

$$\rho_{\mathtt{A}\perp} = \rho_{\mathtt{K}\perp} \operatorname{th}(pq_{\perp})/(pq_{\perp}) = Q_{\perp} V \operatorname{th}(pq_{\perp})/(pq)_{\perp} = Q_{\perp}' V, \quad (7.20)$$

rge $Q_{\perp} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \lambda \frac{F}{V_{a}}\right)^2 \frac{\lambda}{\sin 2\Phi}.$

Однако надо учесть и явление, которое наблюдается в мозаичных кристаллах и носит название вторичной экстинкции. Пусть кристалл (рис. 7.6) состоит из большого числа слегка повернутых один относительно другого блоков. Отражающие плоскости будем считать параллельными верхней грани блока. При расчете интенсивности примем, что на блок A падает луч, интенсивность которого ослаблена в ехр(-тг/ /sin d) раз. Однако. если на

k



Рис. 7.6. Схема, поясняющая возникновение вторичной экстинкции в мозанчном кристалле

/sin d) раз. Однако, если на пути луча находился второй блок В (точно так же ориентированный, как А), интенсивность будет ослаблена и за счет рассеяния блоком В. Указанный эффект, называющийся вторичной экстинкцией, приводит к уменьшению интенсивности рассеяния блоком A, рассчитанной по кинематической теории.

Не вдаваясь в детали расчета, приведем результирующую формулу для интегральной отражательной способности, в этом случае

$$p_{\perp} = Q_{\perp} V/2 \ (\mu + g Q_{\perp}), \tag{7.21}$$

где μ — линейный коэффициент ослабления, а коэффициент вторичной экстинкции $g=2(8\pi < \alpha^2 >)^{-1/2}(<\alpha^2 >)^{1/2}$ — средний угол разориентации блоков в кристалле).

Если учесть, что в кристалле может наблюдаться ослабление интенсивности из-за обеих экстинкций, то в (7.21) Q_{\perp} надо заменить на Q'_{\perp} из (7.20).

Для неполяризованного излучения интенсивность, рассеянная кристаллом, в котором имеется первичная и вторичная экстинкции:

$$I = I_0 \rho = \frac{I_0}{2} \left(\frac{Q'_{\perp}}{\mu + g Q'_{\perp}} + \frac{Q'_{\parallel}}{\mu + q Q'_{\parallel}} \right) V;$$

после подстановки q_{\perp} и q_{\parallel} из (7.12) и с учетом того, что $Q'_{\parallel} = = Q'_{\perp} \cos^2 2\vartheta$, окончательно имеем

$$\rho_{\vartheta} = \frac{1}{2} Q_{\perp} \left(\frac{\operatorname{th} (pq)/pq}{\mu + qQ_{\perp} \operatorname{th} (pq)/pq} + \frac{\cos^2 2\vartheta \cdot \operatorname{th} (pq')/pq'}{\mu + gQ_{\perp} \cos^2 2\vartheta \operatorname{th} (pq')/pq'} \right) v, \qquad (7.22)$$

где $q' = q_{\parallel}$, а $q = q_{\perp}$.

Выражение (7.22) дает возможность рассчитать интегральную интенсивность отражения HKL для реального кристалла, если известны средний размер блока в направлении нормали к отражающей плоскости $\langle D_{HKL} \rangle = pd_{HKL}$ и средний угол разориентировки блоков $\langle \alpha^2 \rangle^{1/2}$ относительно этой нормали. В принципе оно же дает возможность экспериментально разделить вклад первичной и вторичной экстинкции ¹, так как

$$\frac{\rho_{\vartheta}}{\rho_{\mathrm{R}}} = Y = \frac{1}{1 + \cos^2 2\vartheta} \left(\frac{1}{1 + \gamma Q_{\perp}} + \frac{\cos^2 2\vartheta}{1 + \gamma Q_{\perp} \cos^2 2\vartheta} \right), \quad (7.23)$$

r_{\mathrm{Re}} \gamma = 0.6 (pd)^2 \operatorname{ctg} \vartheta/\lambda + g/\mu.

Следовательно, определив у для разных отражений из $(7.23)^2$, можно построить зависимость $\gamma = f(\operatorname{ctg} \vartheta)$ и найти D = pd и g.

¹ Это разделение, как показано А. Н. Ивановым, П. И. Климанеком и Ю. А. Скаковым, возможно для *pq*≤2,5. Там же указано, как эффект экстинкции можно использовать для определения плотности дислокаций, не превышающей 10⁵ мм⁻².

² Идеально мозаичный образец, интенсивность рассеяния от которого рассчитывается по кинематической теории, можно получить, деформируя кристалл шлифованием на наждачной бумаге или напиливанием.

Краткая сводка основных формул интенсивности

а. Кинематическая теория

1

$$\rho_{\kappa}^{M} = \frac{I}{I_{0}} = \frac{e^{4}}{m^{2} c^{4}} \frac{1 + \cos^{2} 2\vartheta}{2 \sin 2\vartheta} \frac{\lambda^{3}}{V_{\pi}^{2}} |F|^{2} A(\vartheta) V (\text{малый моно-}$$

кристалл с $L \ll 10^{-4}$ мм);

$$\rho_{\kappa}^{n} = \frac{I}{I_{0}} = \frac{e^{4}}{m^{2} c^{4}} \frac{1 + \cos^{2} 2\vartheta}{2 \sin^{2} \vartheta \cos \vartheta} \frac{\lambda^{3}}{V_{\pi}^{2}} |F|^{2} p_{HKL} A(\vartheta) \frac{V}{16\pi R}$$

(на единицу длины дебаевского кольца, полученного при отражении от поликристалла на расстоянии R от точки регистрации).

При съемке на дифрактометре $A(\vartheta) = 1/2 \mu$. 6. Динамическая теория

$$\rho_{\rm H} = \frac{I}{I_0} = \frac{8}{3\pi} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1 + |\cos 2\vartheta|}{2\sin 2\vartheta} \frac{\lambda^2}{V_{\rm H}} |F| s_{\rm ПУЧКА} (для полубес-$$

конечного монокристалла).

Для кристалла размером D = pd интенсивность рассеяния дается выражением (7.22) (при съемке по Брэггу). Во всех случаях

$$F = \sum_{j=1}^{t} f_j e^{-M_j} \exp\left[-2\pi i \left(Hm_j + Kp_j + Lq_j\right)\right].$$
(7.24)

Если используется монохроматизация излучения отражением от кристалла, то во всех формулах член $(1 + \cos^2 2 \vartheta)/2$ заменяется на $(1 + \cos^2 2 \alpha \cdot \cos^2 2 \vartheta)/(1 + \cos^2 2 \alpha)$ или на $(1 + |\cos 2 \alpha| \cos^2 2 \vartheta)/(1 + |\cos 2 \alpha|)$ в зависимости от того, рассенвает ли применяемый монохроматор как идеально мозанчный или идеальный кристалл соответственно. В этих выражениях а-угол, образуемый падающим пучком и «отражающей» плоскостью кристалла-монохроматора.

Задания к гл. 7

1. Вывести выражение для абсорбционного множителя интенсивности при съемке «на просвет» плоского образца толщиной t. Первичный пучок перпендикулярен поверхности образца.

2. Полагая, что при повышении температуры съемки интенсивность падает только из-за уменьшения теплового множителя, определить, во сколько раз ослабится интенсивность линий 111 и 311 на дифрактограмме никеля, снятой при 20 и 500 °C.

Решить задачу 2 для линий 110 и 211 вольфрама, температура съемки 20 и 1000 °С.

3. Найти отношение интенсивности первой и второй линий на дифрактограмме порошка алюминия, снятой в Cu K_α -излучении. Температура съемки 20 °C.

4. Найти отношение интенсивности рефлексов 002 и 022 для монокристалла ниобия. Излучение Си Ка. Рентгенограмма вращения.

Указание: температура съемки 20°С, поэтому тепловой множитель можно считать близким к единице.

 Пренебрегая влиянием тепловых колебаний на интенсивность, рассчитать в приближении кинематической и динамической теорий отношение Iкин/Iдин для отражений 110 и 330 монокристалла вольфрама. Излучение Си К_а.

Решить задачу 5 для излучения Мо Ка

Указание: съемка проводится на отражение (симметричный случай), кристалл «бесконечно толстый», интенсивность первичного пучка постоянна.

6. Используя выражение (7.22), найти средний размер блоков и угол резориентировки в порошке α -железа, отожженного при 800 °С, если y = 0.54; 0,72; 0,78; 0,82 соответственно для линий 110, 200, 211 и 220. Излучение Fe K_{α} , монохроматизированное от-

ражением от кристалла графита ($\alpha = 3,345$ Å).

Глава 8

ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Атомы или ионы в реальных кристаллах не находятся строго в узлах идеальной решетки, а смещены из них в результате тепловых колебаний вследствие разного размера атомов разных сортов из-за наличия дефектов кристаллического строения. К тому же они могут иметь разные рассеивающие способности и в их расположении может наблюдаться корреляция.

Наконец, в газе, жидкости или аморфных твердых телах дальняя периодичность вообще отсутствует.

Во всех этих случаях рассеянное излучение дает не только максимумы интенсивности в узлах обратной решетки, но и вне этих направлений, так как волны, рассеянные отдельными атомами, уже не уничтожают друг друга полностью, и ненулевая интенсивность рассеяния может наблюдаться в других местах обратного пространства.

Это — так называемое диффузное рассеяние. Как правило, интенсивность его мала по сравнению с интенсивностью правильных отражений, возникающих при выполнении условий Лауэ или Вульфа — Брэгга.

В силу сохранения энергии, рассеянной всеми атомами объекта, следствие диффузного рассеяния — уменьшение интенсивности правильных отражений. Это уже было показано при рассмотрении влияния тепловых колебаний атомов на интенсивность дифракционных максимумов.

Рассмотрим основные источники диффузного рассеяния ¹.

8.1. Тепловое диффузное рассеяние

В выражении (7.9) первый член описывает интенсивность структурных (правильных) отражений, а второй связан с тепловым рассеянием, т. е. $I_{TДP} = |F|^2 N (1-e^{-2M})$.

¹ В этой главе все интенсивности предполагаются нормированными на I_{ал} (интенсивность рассеяния одним электроном), т. е. выражены в электронных единицах (см. раздел 1, гл. 6).

Напомним, что $M = 8\pi^2 < u_k^2 > \sin^2 \vartheta / \lambda^2$. Поэтому $I_{T, \Pi, P} = 0$ при $\vartheta = 0$ и растет с увеличением угла отражения.

Чем выше температура измерения, тем при прочих равных условиях I_{TДР} больше⁴. Она также возрастает при снижении характеристической температуры вещества, т. е. увеличении амплитуды тепловых колебаний атомов, его составляющих.

Более детальное рассмотрение требует знания спектра упругих колебаний атомов кристалла, так как при выводе выражения (7.10) для М предполагалось, что тепловые колебания атомов независимы. Уточненные расчеты, основанные на том, что в кристалле существуют упругие стоячие волны (тепловые колебания решетки имеют ЗN нормальных колебаний, если N — число частиц в системе) с длиной Л и амплитудой смещения атома U₀, показывают, что вокруг каждого узла ОР каждая стоячая волна создает два дополнительных максимума в соответствии с условием $1/d_{HKL} \pm 1/\Lambda =$ $= |\overline{K}| = 2 \sin \vartheta / \lambda$ и интенсивностью, пропорциональной $U_0^2 \pi^2 / d^2$, что значительно меньше интенсивности структурного максимума. Так как число стоячих волн велико, то вокруг каждого узла ОР создается диффузное размытие, которое может дать как свои максимумы на рентгенограмме, так и непрерывное диффузное рассеяние при изменении условий съемки. По его интенсивности для разных \overline{K} можно экспериментально определить вид спектра упругих колебаний в кристалле. Окончательно расчеты показывают, что

$$I_{\mathrm{T, IP}}\left(|\bar{K}|\right) = F^2 \frac{kTN}{V_{\bar{R}}} \cdot \frac{|\bar{K}|^2}{|\bar{s}|^2} \sum_{j} \frac{\cos^2 \alpha_j}{\rho v_{S_j}^2}, \qquad (8.1)$$

где F дается (7.24); k — постоянная Больцмана; $\overline{S}_j = 1/\Lambda_j$ — волновой вектор *j*-той стоячей волны, в которой направление колебания атомов образует угол a_j с \overline{K} ; v_{S_j} — скорость *j*-той волны; ρ — плотность кристалла.

Повторим еще раз, что излучение интенсивности теплового диффузного рассеяния монокристаллов является мощным методом для изучения динамики кристаллической решетки.

8.2. Диффузное рассеяние твердым раствором

Атомы, образующие твердый раствор, имеют разные рассеивающие способности и размеры. Последнее приводит к смещению атомов из точных положений в узлах решетки. Теперь векторы \overline{R}_m и \overline{R}_n , определяющие положение атомов или центров ячеек *m* и *n*, даются выражениями $\overline{R}_m = \overline{r}_m + \overline{u}_m$ и $\overline{R}_n = \overline{r}_n + \overline{u}_n$, где \overline{r}_m , \overline{r}_n — радиусы-векторы идеальной решетки, а \overline{u}_m , \overline{u}_n — смещения. Величины \overline{u}_n \overline{u}_m зависят от того, каково ближайшее окружение данного атома.

¹ Детальное рассмотрение (учет реального упругого спектра вместо дебаевского) показывает, что $I_{TДP}$ возрастает лишь до определенной температуры (разной для разных sin ϑ/λ), а при дальнейшем повышении температуры $I_{TДP}$ уменьшается.

В соответствии с (6.1) и (7.7) интенсивность рассеяния от кристалла

$$I_{\text{KP}}(\overline{K}) = YY^* = \sum_n \sum_m f_n f_m \exp \left[-2\pi i \ \overline{K} \left(\overline{r}_n + \overline{u}_n - \overline{r}_m - \overline{u}_m\right)\right] = \sum_n \sum_m \{f_n f_m \exp \left[-2\pi i \ \overline{K} \left(\overline{r}_n - \overline{r}_m\right)\right] \times \exp \left[-2\pi i \ \overline{K} \left(\overline{u}_n - \overline{u}_m\right)\right]\}.$$

$$BBEQEM OF OSHAUCHURE \overline{r}_m = \overline{r}_n - \overline{r}_n + m, \text{ TOTAB}$$
(8.2)

$$I_{\rm Kp}(\bar{K}) = \sum_{m} \exp\left[-2\pi i \left(\bar{K}\,\bar{r}_{m}\right)\sum_{n} f_{n}f_{n+m} \times \exp\left[-2\pi i\,\bar{K}\left(\bar{u}_{n}-\bar{u}_{n+m}\right)\right]\right].$$
(8.3)

Введем среднюю величину $\langle f_n f_{n+m} \rangle = Y_m$ для всего кристалла $\langle f_n f_{n+m} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n} f_n f_{n+m}$. Положим, что $f_n = \langle f \rangle + \varphi_n$ и вычислим $\langle f_n \cdot f_{n+m} \rangle = \langle (\langle f \rangle + \varphi_n) (\langle f \rangle + \varphi_{n+m}) \rangle = \langle f \rangle - \langle f \rangle + \langle f \rangle - \langle \varphi_{n+m} \rangle + \langle f \rangle - \langle \varphi_{n} \rangle + \langle f \rangle - \langle \varphi_{n+m} \rangle + \langle f \rangle - \langle \varphi_{n} \rangle + \langle f \rangle - \langle \varphi_{n+m} \rangle + \langle f \rangle + \langle \varphi_{n+m} \rangle + \langle f \rangle - \langle \varphi_{n+m} \rangle + \langle f \rangle + \rangle + \langle$

Кроме того, усредним * $\exp \left[-2 \pi i K (\overline{u_n} - \overline{u_{n+m}})\right]$ по всем парам на расстоянии r_m . Число таких пар — N_m .

Тогда (8.3) можно записать в виде

$$I_{\rm Kp}(\bar{K}) \sum_{m} N_m Y_m \exp(-\beta_m) \exp[-2\pi i (\bar{K} \bar{r}_m)] =$$

$$= \sum_{m=0}^{N} N_m < f > {}^2 \exp(-\beta_m) \exp[-2\pi i (\bar{K} \bar{r}_m)]^{*1} +$$

$$+ N \sum_{m=0}^{N} \Phi_m \exp(-\beta_m) \exp[-2\pi i (\bar{K} \bar{r}_m)]^{*2}. \qquad (8.4)$$

Выделим из второй суммы член m = 0, для которого $Y_0 = <f_n \cdot f_n > = <f > 2 + \Phi_0$. Отсюда $\Phi_0 = <f_n \cdot f_n > - <f > 2 = <f^2 > - <f >^2$. Теперь (8.4) преобразуется к виду

* Подобное усреднение мы проводили при выводе формулы (7.9), поэтому по аналогии получим $\langle \exp[-2\pi i K(\overline{u}_n - \overline{u}_{n+m})] = \exp(-\beta_m)$, где $\beta_m - д$ ается тем же выражением, что и M в (7.9). Но $\langle U^2 \rangle$ — статические смещения

^{*1} Сумма подобного типа была проанализирована при выводе (7.9), поэтому мы сразу используем результат с учетом того, что $\beta_m = 0$ при m = 0.

^{*2} При малом $m N_m \approx N$, а при возрастании $m - \Phi_m$ быстро убывает до 0. Поэтому $N_m \approx N$ для всех членов, которыми нельзя пренебречь.

$$I_{\rm Kp}(\bar{K}) = \langle f \rangle^2 L e^{-\beta} + \langle f \rangle^2 N (1 - e^{-\beta}) + N (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2) + N \sum_{m=1}^m \Phi_m \exp(-\beta_m) \exp[-2\pi i (\bar{K} \bar{r}_m)].$$
(8.5)

Рассмотрим выражение (8.5). Первый член дает интенсивность правильного отражения, ослабленного за счет статических смещений, а $\langle j \rangle^2 = \left(\sum_j c_j f_j\right)^2$, где c_j — атомная доля *j*-го компонента). Второй, третий и четвертый члены дают интенсивность диффузного рассеяния из-за статических смещений (второй), разности рассеивающих способностей компонентов (лауэвский фон)* и из-за корреляции в расположении атомов компонентов (четвертый). Их вклад в интенсивность, как видно из (8.5), аддитивен.

Действительно, член $\langle f \rangle^2 N (1 - e^{-\beta})$ равен нулю при $\vartheta = 0$ и возрастает с ростом ϑ . Влияние статических смещений на интенсивность правильных отражений и диффузного фона аналогично влиянию тепловых колебаний; их можно разделить, полагая, что статические смещения температурно независимы.

Лауэвское рассеяние дается членом N ($< f^2 > - < f >^2$). Для бинарного твердого раствора *AB* можно записать:

$$\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = c_A f_A^2 + c_B f_B^2 - (c_A f_A + c_B f_B)^2 =$$

= $c_A c_B (f_A - f_B)^2 = c_A (1 - c_A) (f_A - f_B)^2.$

С уменьшением разности $z_1 - - z_2$ и соответственно уменьшением различия атомных функций рассеяния компонентов твердого раствора ослабляется и лауэвский диффузный фон. Это же уравнение показывает, что лауэвский диффузный фон наиболее интенсивен

для твердого раствора эквиатомного состава и ослабляется с удалением сплава от состава AB.

На рис. 8.1 приведены кривые, характеризующие лауэвское рассеяние рентгеновских лучей (в единицах электронного рассеяния на атом) полностью неупорядоченными твердыми растворами Au с 50 и 10 % (ат.) Си.

Рассмотрим подробнее четвертый член суммы выражения (8.5). Если корреляция в расположении атомов отсутствует, то $\langle \phi_n \times \phi_{n+m} \rangle = 0$ и $\Phi_m = 0$. Корреляцию проще рассмотреть для случая бинарного твердого раствора.

Как правило, твердые растворы

*
$$< f^2 > = \sum_j c_j f_j^2$$
.



Рис. 8.1. Выраженная в электронных единицах интенсивность лауэвского рассеяния неупорядоченными твердыми растворами Au—Cu

Так как f с углом убывает, а sin ϑ/λ возрастает, то в принципе возможна кривая с максимумом интенсивности диффузного рассеяния при определенном ϑ . не являются растворами идеальными, и поэтому атомы их компонентов распределены в кристаллической решетке не вполне хаотически, а с некоторой корреляцией, которую называют ближним порядком. Количественную характеристику корреляции дают параметры ближнего порядка на разных координационных сферах, окружающих атом одного из компонентов.

Пусть за начальный принят атом компонента A и атомная концентрация компонента B в твердом растворе равна c_B . Если на *j*-той координационной сфере расположены центры N_j атомов, то при отсутствии какой-либо корреляции усредненное по всем *j*-тым сферам, описанным вокруг атомов A, число N_{ABj} атомов B должно быть равно c_BN_j . Однако при наличии корреляции $N_{ABj} \neq N_j c_B$ особенно для ближних координационных сфер.

Введем относительные количества атомов на *j*-той сфере: $n_{Aj} = N_{Aj}/N_j$ и $n_{Bj} = N_{Bj}/N_j$.

Параметром ближнего порядка при ј-той сфере называют

$$\alpha_i = 1 - n_{ABi} / c_B \,. \tag{8.6}$$

· ^ ^

Если принять за начальный атом B, то $\alpha_j = 1 - n_{BAj}/c_A$, причем $1 - n_{BAj}/c_A = 1 - n_{ABj}/c_B$. Откуда следует, что

$$n_{ABj} = c_B (1 - \alpha_j) + n_{BAj} = c_A (1 - \alpha_j).$$
 (8.7)

Возможны два типа корреляции. Если атомы A стремятся окружить себя атомами второго компонента, то $N_{B1} > c_B N_1$ соответственно $N_{A1} < c_A N_1$ и $\alpha_1 < 0$; если же при атоме A в центре каждый атом стремится окружить себя атомами того же сорта, то $N_{B1} < <c_B N$; $N_{A1} > c_A N_1$ и $\alpha_1 > 0$.

Для того чтобы различить эти типы корреляции, часто называют ближним упорядочением только первый из них, а второй именуют ближним распадом или ближним расслоением.

Определим значения Φ_m через параметры ближнего порядка α_m .

Прежде всего, для любого узла, занятого атомом А:

$$\varphi_A = f_A - \langle f \rangle = f_A - c_A f_A - c_B f_B = c_B (f_A - f_B),$$

поскольку $c_A = 1 - c_B$. Аналогично для узла, занятого атомом B,

$$\varphi_B = f_B - \langle f \rangle = c_A (f_B - f_A).$$

Для любого сочетания атомов $A \mathbf{u} B$ в узлах $m \mathbf{u} m+n$ произведение $\varphi_n \cdot \varphi_{m+n} = (f_n - \langle f \rangle) (f_{m+n} - \langle f \rangle)$ можно выразить через $(f_A - f_B)^2 \mathbf{u}$ концентрации компонентов $c_A \mathbf{u} c_B$. Так, если в узле n находится атом A, а в узле m+n атом B, то

$$\varphi_n \cdot \varphi_{m+n} = (f_A - \langle f \rangle) (f_B - \langle f \rangle) = c_B (f_A - f_B) c_A (f_B - f_A) = -c_B c_A (f_A - f_B)^2.$$

Выпишем теперь в табл. 8.1 относительные частоты различных сочетаний атомов A и B (AA, BB, AB, BA), один из которых находится в узле n, а другой — в m+n т. е. на конце вектора r_m . Учтем при этом, что второй атом лежит в m-той координационной сфере по отношению к первой.

Завершим эту таблицу соответствующими каждому сочетанию атомов A и B значениями отношения $\varphi_n \varphi_{m+n}/(f_A - f_B)^2$.

Величину Φ_m рассчитаем так:

$$\Phi_{m} = c_{A} c_{B} (f_{A} - f_{B})^{2} [c_{B} (1 - n_{ABm}) + c_{A} (1 - n_{BAm}) - (c_{A} n_{ABm} + c_{B} n_{BAm})] = c_{A} c_{B} (f_{A} - f_{B})^{2} \times (1 - n_{ABm} - n_{BAm}).$$
(8.8)

Учитывая уравнения (8.6), связывающие п_{АВт} и п_{ВАт} с параметрами ближнего порядка а_т и концентрациями компонентов с_А и с_В, перепишем (8.8) следующим образом:

$$\Phi_m = c_A c_B (f_A - f_B)^2 (1 - c_B + \alpha_m c_B - c_A + \alpha_m c_A) = = \alpha_m c_A c_B (f_A - f_B)^2.$$

Теперь четвертый член выражения (8.5) запишется так:

$$I_D^{\text{yn}} = Nc_A c_B (f_A - f_B)^2 \sum_{m=1}^N \alpha_m \exp(-\beta_m) \exp\left[-2\pi i \left(\overline{K} \, \overline{r}_m\right)\right].$$

Так как атомы, находящиеся на расстоянии r_m и r_{-m} от исходного, принадлежат к одной и той же *m*-той координационной сфере, то $\alpha_m = \alpha_{-m}$. Поэтому уравнение можно представить так:

$$V_{D}^{yn} = 2Nc_{A} c_{B} (f_{A} - f_{B})^{2} \sum_{m=1}^{N} \alpha_{m} \exp((-\beta_{m}) \cos\left[2\pi (\bar{K} \bar{r}_{m})\right].$$
(8.9)

Суммирование ведется по всем координационным сферам. Член ехр (— β_m) учитывает искажения решетки из-за различия атомных радиусов компонентов. Его расчет сложен, и мы его не приводим. Выражение типа (8.9), пригодное для анализа диффузного рассеяния при $\beta_m \neq 0$, дано в монографии М. А. Кривоглаза. Если размерный эффект не существенен, т.е. ехр (— β_m) $\simeq 1$, то, анализируя интенсивность диффузного рассеяния (8.9), можно определить α_m , используя преобразование Фурье, и найти тип ближнего упорядочения. Очевидно, что этот вид диффузного рассеяния модулирует лауэвскую кривую, давая первый минимум, если $\alpha_1 > 0$ (ближнее

Т	аблица	8.1. K	вычислению	величины	Φ_m	(по /	A. 1	Гинье))
---	--------	--------	------------	----------	----------	-------	-------------	--------	---

Сочетание атомов	Относительная частота v	Относительная частота v, выражен- ная через концент- рации и параметр α_m	$\frac{\varphi_n \cdot \varphi_{m+n}}{(f_A - f_B)^2}$
AA BB AB	$c_A (1-n_{ABm})$ $c_B (1-n_{BAm})$ $c_A \cdot n_{ABm}$	$c_A (1-\alpha_m c_A)$ $c_B (1-\alpha_m c_B)$ $\alpha_m c_A^2$	c ² _B c ² _A —c _A c _B
BA	c _B ∙n _{BAm}	$\alpha_m c_B^2$	$-c_A c_A$

расслоение), или максимум, если $\alpha_1 < 0$ — ближнее упорядочение (рис. 8.2).

Во всех уравнениях этого параграфа не учитывали тепловые колебания. Для их учета следует *f* рассчитывать по (7.24). При экспериментальном определении диффузного рассеяния, связанного с упорядочением, тепловое диффузное рассеяние надо исключить.



Рис. 8.2. Схема зависимости от $4\pi(\sin \vartheta)/\lambda$ диф. фузного рассеяния рентгеновских лучей или «тепловых» нейтронов твердыми растворами:

І — полностью неупорядоченное состояние; ІІ — ближнее расслоение; ІІ — ближнее упорядочение

Аналогичный подход дает для диффузного рассеяния от поликристалла подобное (8.5), выражение, однако последний член равен

$$I_D^{\text{yn}} = c_A \ c_B (f_A - f_B)^2 \sum_{m=1} c_m \alpha_m \frac{\sin (2\pi K r_m)}{2\pi K r_m} , \qquad (8.10)$$

где с_т — число атомов на *т*-той координационной сфере.

8.3. Рассеяние аморфными веществами и жидкостями

При вычислении интенсивности рассеяния от таких объектов следует просуммировать интенсивность рассеяния от отдельных атомов:

$$I(\bar{K}) = \sum_{m}^{N} \sum_{n}^{N} f_{m} f_{n} \exp \left(-2\pi i \left(\bar{K}, \bar{r}_{m} - \bar{r}_{n}\right)\right] =$$

= $\langle f_{n} f_{m} \rangle \left\{ N + \sum_{m \neq n} \exp \left[-2\pi i \left(\bar{K}, \bar{r}_{m} - \bar{r}_{n}\right)\right] \right\}.$ (8.11)

Если расположение атомов полностью беспорядочное, то среднее значение суммы при $m \neq n$ равно нулю, и интенсивность есть просто сумма интенсивностей, рассеянных каждым атомом (лишь при K = 0 $l = N^2 < l^2 >$). Однако, если имеется корреляция в расположении атомов, то надо ввести $W(\overline{r_{mn}}) - функцию распределения атомов. Пусть атом <math>m$ находится в любой точке объема объекта V_0 , тогда вероятность того, что на расстоянии r_{mn} от него в объеме dV находится атом n, есть $\overline{W}(\overline{r_{mn}}) \cdot dV_n/V_0$. Если распределение полностью хаотично, то эта вероятность равна dV_n/V_0 и $\overline{W}(r_{mn}) = 1$, а если есть корреляция, то $W \neq 1$.

Усредним второй член выражения (8.11) по всем положениям атомов в объеме объекта с учетом функции распределения. Чтобы усреднить ехр $[-2\pi i \overline{K(r_m - r_n)}]$, ее надо умножить на вероятность того, что атом *m* находится в dV_m и одновременно атом *n* находится в dV_n , и проинтегрировать по всем возможным положениям атомов *m* и *n*. Вероятность такого события равна $W(r_{mn}) dV_n dV_m/V_0^2$. Поэтому

$$< \exp\left[-2\pi i \,\overline{K} \left(\overline{r}_m - \overline{r}_n\right)\right] > = \int_{V_0} \int_{V_0} W\left(\overline{r}_m n\right) \exp\left[-2\pi i \,\overline{K} \left(\overline{r}_m - \overline{r}_n\right)\right] \frac{dV_n}{V_0} \cdot \frac{dV_m}{V_0} \,.$$

Так как в сумме из (8.11) после усреднения все члены одинаковы, а их число равно N^2 —N, то

$$I(\overline{K}) = \langle f_n f_m \rangle \left\{ N + N(N-1) \iint W(\overline{r}_{mn}) \exp\left[-2\pi i \,\overline{K}(\overline{r}_m - \overline{r}_n)\right] \frac{dV_n}{V_0} \cdot \frac{dV_m}{V_0} \right\}.$$

При интегрировании удобнее заменить $W(\vec{r}_{mn})$ на 1—(1— $-W(\vec{r}_{mn})$). Тогда получим

$$I(\bar{K}) = \langle f_n f_m \rangle N \left\{ 1 + (N-1) \int_{V_0} \exp(+2\pi i \ \bar{K} \ \bar{r}_n) \frac{dV_n}{V_0} \times \int_{V_0} \exp(-2\pi i \ \bar{K} \ \bar{r}_m) \frac{dV_m}{V_0} - (N-1) \int_{V_0} \int_{V_0} [1 - W(\bar{r}_{mn})] \exp \times \left[2\pi i \ \bar{K} \ (\bar{r}_n - \bar{r}_m)\right] \frac{dV_n}{V_0} \cdot \frac{dV_m}{V_0} \right\}.$$
(8.12)

Первый член в (8.12) есть так называемый лауэвский фон*. Рассмотрим второй член, обозначив один из однотипных интегралов как *B*.

Рассчитаем *B*, приняв объем V_0 в форме сферы раднуса R^{*1} . Так как 2π (\overline{Kr}) = $4\pi r \cdot \sin \theta \cdot \cos \alpha / \lambda$ (α — угол между \overline{r} и \overline{K}), то

$$B = \frac{4\pi}{V_0} \int_0^R r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr, \quad rge \ \mu = \frac{4\pi \sin \theta^{*2}}{\lambda} . \tag{8.13}$$

* Если рассеивающие способности атомов различны, то при усредненном $f_n \cdot f_m$ при m=n используем подход, примененный при выводе формулы (8.5), и получим $\langle f_n f_m \rangle = \langle f^2 \rangle (\langle f \rangle \rangle^2$. Если рассеивающие способности атомов одинаковы, то $\langle f_n \cdot f_n \rangle = f^2$. Далее рассмотрим лишь этот случай.

*1 Фактически мы переходим к совокупности атомов со сферической симметрией усредненного распределения.

*2 Интегрирование выполняется по α, а элемент объема выражается в полярных координатах [вывод аналогичен получению выражения (6.11)].

.

Взяв этот интеграл по частям, получим

$$B = 4\pi R^{3} \Phi (\mu R) / 3V_{0}, \qquad (8.13')$$

где $\Phi(\mu R) = 3 [\sin(\mu R) - \mu R \cos(\mu R)] (\mu R)^{-3}$. (8.13")

симума, получим

Функция Ф (μR) (рис. 8.3) имеет минимумы и максимумы. Первый раз функция обращается в нуль при tg (μR) = μR , т.е. ширина первого сильного максимума зависит от $R \sin \vartheta / \lambda$. Чем больше R, тем быстрее функция осциллирует и затухает, так как в знаменателе стоит (μR)³ ~ sin³ ϑ . Поэтому



Вид

 $-\bar{r}_m)]\frac{dV_n}{V_2}\cdot\frac{dV_m}{V_2}$.

Рис. 8.3.

при больших R величина $\Phi(\mu R)$ отличается от нуля лишь вблизи $\vartheta=0$. Таким образом, второй член в (8.12) определяет интенсивность рассеяния лишь вблизи первичного пучка. Поэтому, рассматривая рассеяние от аморфных тел и выбрасывая из

рассмотрения область нулевого мак-

$$I(\bar{K}) = f^2 \left\{ N - N \times \right.$$

2πi K (rn -

$$\times (N-1) \int_{V_0} \int_{V_0} \left[1 - \mathbb{W}(\bar{r}_{mn})\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\right]$$

функции

Так как W зависит только от разности $\overline{r_{mn}}$, то первый атом может быть расположен где угодно внутри объема V_0 , а положение второго определяется уже функцией W. С учетом этого двойной интеграл можно представить так:

$$\int_{V_0} \left[1 - W(\bar{r}_{mn})\right] \exp\left[2\pi i \, \bar{K}(\bar{r}_{mn})\right] - \frac{dV_n}{V_0} \int_{V_0} \frac{dV_m}{V_0},$$

а с учетом таких же вычислений, как в (8.13):

$$I(\bar{K}) = f^2 N \left\{ 1 - (N-1) \frac{4\pi}{V_0} \int_0^R \left[1 - W(\bar{r}_{mn}) \right] r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \right\}. (8.14)$$

Для жидкости или твердого аморфного тела интегрирование по объему V_0 можно распространить на бесконечность, так как на больших *г* корреляция отсутствует, W = 1 и подынтегральное выражение обращается в нуль.

Выражение (8.14) часто записывается в виде (N≫1)

$$\frac{I(\bar{K})}{Nf^2} = 1 + 4\pi \int_0^\infty \left[\rho(r) - \rho_0 \right] r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr,$$

так как $NW(r)/V_0 = \rho(r)$ — число атомов в единице объема на расстоянии r от начала координат, а $N/V_0 = \rho_0$ — среднее число атомов в единице объема. Окончательно имеем

$$\left(\frac{I(\vec{K})}{Nf^2} - 1\right)\mu = 4\pi \int_{0}^{\infty} \left[\rho(r) - \rho_0\right] r \sin \mu r \, dr.$$
 (8.15)

Измеряя экспериментально левую часть в (8.15) для разных К (вычитая космический фон и паразитное комптоновское рассеяние), можно построить функцию ρ (r), которая по (6.3) равна

$$4\pi \left[\rho(r) - \rho_0\right] r^2 = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \psi(\mu) \sin \mu r d\mu, \qquad (8.16)$$

где левая часть (8.15) обозначена $\psi(\mu)$.

В качестве примера на рис. 8.4 показано радиальное распределение атомной плотности в аморфном селене. Это распределение получают зависимости ИЗ интенсивности диффузного рассеяния в функции sin ϑ/λ (см. 8.15) после внесения поправок на поляризацию, комптоновское рассеяние и космический фон. Исправленную кривую приводят к электронным единицам, затем по (8.16) определяют 4πΔor² (с помощью разложения в ряд Фурье). По величине 4π∆ог² можно найти 4πρ(r)r² в функции от r ($\Delta \rho = \rho$ (r)— ρ_0). Кривая эта осциллирует около параболы $y = 4\pi r^2 \rho_0$.

Наиболее четок первый максимум, последующие размываются все более и более. Положение максимумов дают значения радиусов координационных сфер, а площади под участками кривых, лежащими между парами соседних



Рис. 8.4. Радиальное распределение атомной плотности в аморфном селене (Х. Хендус)

впадин, — число атомов на соответствующих сферах. Эта информация позволяет изучать корреляцию в расположении атомов в жидкостях (включая расплавы) и аморфных сплавах.

8.4. Рассеяние под малыми углами

Как было указано в разделе 3, второй член выражения (8.12) дает существенный вклад в интенсивность вблизи первичного пучка. Поэтому при изучении рассеяния от конгломерата частиц малого размера (R < 200 нм) его надо учитывать. Из (8.12) и (8.13) следует, что интенсивность малоуглового рассеяния в этом случае (частицы сферические)

$$I_{\rm PMy}(K) = M N^2 f^2 \left[\Phi(\mu R) \right]^2 = M n_0^2 \left[\Phi(\mu R) \right]^2, \tag{8.17}$$

213

где M — число частиц радиуса R в облучаемом объекте; n_0 — число электронов в одной частице⁴.

Из рис. 8.3 следует, что на пленке, расположенной перпендикулярно первичному пучку, должна возникнуть дифракционная картина, положение максимумов интенсивности которой зависит от величины (μR). Их интенсивность быстро убывает по величине. По радиусу колец этих максимумов l_i можно определить ϑ_i , так как sin $2\vartheta_i \approx 2\vartheta_i \approx tg 2\vartheta_i = l_i/L$ (L — расстояние образец—пленка), а по (8.13") найти R. Кольца тем ближе к первичному пучку и тем интенспвнее, чем больше R. Такой метод широко используется в биологии для определения размеров больших молекул.

Однако если частицы имеют различные размеры, то кольца размываются, давая непрерывное малоугловое рассеяние, убывающее с ростом отношения ϑ/λ .

Рассмотрим интенсивность такого рассеяния системой частиц. По (6.10) амплитуда рассеяния атомом

$$f(\bar{K}) = \int_{V_{AT}} \rho(\bar{r}) \exp\left[-2\pi i (\bar{K} \bar{r})\right] dV(\bar{r}).$$

Учитывая, что мы рассматриваем амплитуду рассеяния вблизи нулевого узла ($K \rightarrow 0$), полагаем разность фаз лучей, рассеянных разными электронами, малой и ρ выносим за знак интеграла, а интегрирование распространяем на объем частицы. Тогда

$$Y(\overline{K}) = \rho_1 \int_{V_{\text{vact}}} \exp\left[-2\pi i \left(\overline{K} \, \overline{r}\right)\right] dV_{\text{vact}}.$$

Практически интересен случай, когда частицы со средней электронной плотностью ρ_1 распределены хаотически в матрице с электронной плотностью ρ_0 , образуя разреженную монодисперсную систему. От этого легко перейти к рассеянию только частицами, положив $\rho_0 = 0$.

Такую систему мысленно можно заменить системой, состоящей из матрицы (без вырезов) с плотностью ρ_0 и областей, состоящих из частиц с электронной плотностью $|\rho_1 - \rho_0|$. Рассеяние от матрицы представляет очень узкий пучок, так как размеры ее велики, поэтому вне нулевого максимума интенсивность рассеяния от матрицы равна нулю. Рассеяние от малых частиц распространяется на довольно широкую область вблизи нулевого максимума (до 1-2°). Поэтому вблизи, но вне нулевого максимума вся амплитуда определяется рассеянием на частицах:

$$Y(\overline{K}) = |\rho_1 - \rho_0| \int_{\operatorname{vact}} \exp\left[-2\pi i \left(\overline{K} \, \overline{r}\right)\right] dV_{\operatorname{vact}}.$$

Пусть на частицу (рис. 8.5) падает излучение вдоль z, а \overline{K} можно считать нормальным z. Тогда $dV = \sigma(x) dx$, а $\overline{Kr} = Kx$ (начало координат в центре массы частицы). Амплитуда рассеяния

$$Y(K) = |\rho_1 - \rho_0| \int_{V_{\text{qact}}} \sigma(x) \exp(-2\pi i K x) dx.$$

¹ Так как угол рассеяния очень мал, то f=z, а N — число атомов в частице. Рассматривается система разреженных частиц.

Разложим exp (-2*π iKx*) в ряд, ограничившись первыми тремя членами разложения (К -- мало). Тогда

$$Y(K) = |\rho_1 - \rho_0| \left\{ \int \sigma(x) \, dx - 2\pi i K \int \sigma(x) \, x \, dx - 2\pi i K \int \sigma(x) \, x \, dx - 2\pi^2 K^2 \int x^2 \sigma(x) \, dx \right\}.$$

Второй член равен нулю, так как начало координат - в центре масс частицы, а первый член дает объем частицы Ичаст.



Рис. 8.5. К выводу формулы (8.18)

 $R_0 \left(R_0^2 = \int x^2 \sigma(x) dx \right)$ Введем понятие радиуса инерции частицы (V_{част}) и запишем амплитуду рассеяния так:

$$\begin{split} Y(K) &= \left| \rho_1 - \rho_0 \right| V_{\text{qact}} \left(1 - 2\pi^2 K^2 R_0^2 \right) \approx V_{\text{qact}} \left| \rho_1 - \rho_0 \right| \exp\left(- 4\pi^2 K^2 R_0^2 \right). \end{split}$$

Так как $V_{\text{част}} |\rho_1 - \rho_0| = n - среднее число электронов в части$ це¹, то рассеяние от всех частиц

$$I(K) = YY^{\bullet} = Nn^{2} \exp\left(-4\pi^{2} K^{2} R_{0}^{2}\right), \qquad (8.18)$$

где N — число частиц одинакового размера. В общем случае частицы несферической формы ориентированы произвольно, поэтому вводят понятие среднего значения $R_0 < R_0^2 > =$ = $(3V)^{-1} \int R_0^2 dV$ и окончательно $I(K) = Nn^2 \exp(-4\pi^2 K^2 < R_0^2 >)$. Построив зависимость $\ln I(K) = \varphi(K^2)$, можно получить вели-

чину радиуса инерции частицы $\sqrt{\langle R_0^2 \rangle}$. Если система частиц (пор) полидисперсна, то для нахождения их размеров можно применить метод касательных.

Разъясним метод на следующем примере. На рис. 8.6, а приведена зависимость типа $\ln I = \varphi(K^2)$ для малоуглового рассеяния в латуни после отгонки из нее в вакууме цинка. То, что зависимость эта не носит линейного характера, указывает на полидисперсность системы возникших при отгонке пор.

¹ Фактически *п* — превышение среднего числа электронов в частице над числом электронов в матрице того же объема.

Пологая часть кривой имеет почти линейный характер, так что проведенная на рисунке касательная практически сливается со значительным ее участком. Эту касательную можно принять за характеристику самой мелкой фракции пор. Касательная образует с осью абсцисс угол $\varphi_1 = 0,24$ рад, tg $\varphi_1 = 0,25$. Определяется радиус инерции поры, входящей в эту фракцию, относительно центра масс.

В данном случае $R_{01}^2 = 0.95 \cdot 10^{-12}$ мм², $R_{01} = 31$ нм. Отрезок, отсекаемый касательной 1 на оси ординат, изображает в определенном масштабе произведение $N_1 n_1^2$ (N_1 — число пор самой мелкой



Рис. 8.6. Анализ распределения частиц (пор) по размерам методом касательных

фракции, а $n_1 = q_1 \rho$, где ρ — электронная плотность латуни, а q_1 — средний объем пор, из которых состоит первая фракция).

Построив кривую *Б* (рис. 8.6, *б*) так, чтобы ординаты ее точек соответствовали разностям ординат исходной кривой *А* и касательной *I*, получаем зависимость для распределения интенсивности малоуглового рассеяния всеми остальными (кроме самой мелкой) «фракциями» совокупности пор образца. Проводим касательную *II*, находим $\varphi_2 = 0,57$ рад, tg $\varphi_2 = 0,65$, $R_0^2 = 0,25 \cdot 10^{-12}$ мм², $R_{02} =$ = 50 нм. Проведя аналогичную операцию для второй фракции, получим данные, относящиеся к третьей фракции: $\varphi_3 = 0,64$ рад, tg $\varphi_3 = 0,85$, $R_0^2 = 0,33 \cdot 10^{-12}$ мм², $R_{03} = 57$ нм.

Распределение пор по фракциям находим следующим образом. Если отрезки, отсекаемые касательными на оси ординат, равны соответственно L_1 , L_2 и L_3 , то отношение числа пор в каждой фракции выразится так:

$$N_1:N:N_3 = \frac{L_1}{q_1^2}: \frac{L_2}{q_2^2}: \frac{L_3}{q_3^2} = \frac{L_1}{R_{01}^6}: \frac{L_2}{R_{02}^6}: \frac{L_3}{R_{03}^6}$$

(в предположении, что все поры имеют одинаковую форму и ориентированы беспорядочно). Серьезные погрешности вносит в картину
малоуглового рассеяния на субмикронеоднородностях явление двойного вульф-брэгговского отражения (ДВБО).

ДВБО возникает при прохождении как сквозь монокристалл, так и сквозь поликристаллический образец. Схема возникновения этого эффекта показана на рис. 8.7.

Если монокристалл (или кристаллит поликристаллического образца) так ориентирован по отношению к первичному лучу, что одна из систем атомных плоскостей *PP'* находится в отражающем положении, возникает отраженный луч *CC'*. В монокристалле с совершенной решеткой (т. е. с очень малой плотностью дислокаций) луч *CC'* будет испытывать повторное отражение *C'R* от любой атомной плоскости той же системы $P_1P_1^r$. Отраженный луч идет па-

раллельно первичному, но несколько смещен в направлении соответствующего рефлекса. В монокристалле, имеющем мозаичную структуру, повторное отражение происходит от блоков, ориентировка которых совпадает с ориентировкой блока, давшего отражение СС', или отличается от нее поворотом вокрг луча СС'. Избавиться от двойного отражения при исследовании неоднородностей в монокристалле легко: достаточно ориентировать его по отношению к первичному лучу так, чтобы ни одна систе-ма атомных плоскостей кристалла не отражала основную спектральную линию применяемого излучения; отражением лучей сплошного спектра при хорошей фильтрации можно пренебречь.



Рис. 8.7. Схема возникновения двойного вульф-брэгговского отражения (ДВБО)

В поликристаллическом образце всегда найдутся кристаллиты, отражающие первичный пучок, поэтому ДВБО наблюдается всегда. Интенсивность отражения падает с увеличением угла 2 ϑ , но не столь резко, как интенсивность малоуглового рассеяния от частиц и пор размером больше 300 нм⁴.

Легче всего (благодаря возможности избежать ДВБО) выявляются неоднородности и поры в монокристалле. В этом случае измерения можно вести не только под очень малыми углами, т.е. 3—15·10⁻⁴ рад, но под углами, превышающими 30·10⁻⁴ рад. При исследовании поликристаллических образцов из-за ДВБО

При исследовании поликристаллических образцов из-за ДВБО минимальный выявляемый объем неоднородностей — примерно на порядок выше, чем при исследовании монокристаллов.

Задания к гл. 8

1. Построить угловую зависимость интенсивности теплового диффузного рассеяния для алюминия при температуре — 100 и 400 °C. Облучаемый объем 1 мм³.

Указание: использовать приближение Дебая, т.е. выражение (7.9).

¹ В последнее время измерение интенсивности ДВБО используется для изучения блочной структуры кристаллов, а именно для определения среднего угла разориентировки блоков. (Терминасов Ю. С.).

Решить задачу 1 для кристалла Мо при температурах 20 и 1000 °C.

2. Рассчитать, как интенсивность лауэвского рассеяния (третий член выражения 8.5) меняется с sin ϑ/λ для неупорядоченных твердых растворов на основе α -железа с 10 % (ат.) Al и 50 % (ат.) Al. Излучение — Fe K_{α} .

3. На основе выражения (8.9) объяснить качественно характер изменения интенсивности диффузного рассеяния твердым раствором при образовании ближнего порядка и ближнего расслоения.

Объяснить, при каком значении \overline{K} будет наблюдаться первый экстремум в твердом растворе с ближним порядком и как (качественно) интенсивность этого экстремума зависит от степени порядка.

Рассуждения провести для твердых растворов CuAl и CuZn.

4. Рассчитать характер изменения с углом дифракции интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в сплаве Al—10% (ат.) Zn при образовании ГП зон в форме сфер диаметром 20 нм. Зоны содержат около 33% (ат.) Zn. Их концентрация 10¹⁵ мм⁻³. Толщина фольги 100 мкм, сечение пучка 0,2×2 мм, излучение Cu K_{α} .

Раздел III

ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Глава 9

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

9.1. Принципы методов рентгеноструктурного анализа

Уравнения Лауэ или Вульфа-Брэгга (см. гл. 6) показывают, что при съемке неподвижного монокристалла с использованием параллельного пучка монохроматического излучения условия получения хотя бы одного дифракционного максимума могут не выполняться (не соблюдается уравнение $2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda$). Поэтому целью методов рентгеноструктурного анализа является получение дифракционной картины путем изменения ориентировки кристалла или падающего пучка ($\vartheta = var$) или с помощью сплошного спектра ($\lambda = var$).

Способы получения дифракционной картины можно условно подразделить на 4 основных метода рентгеноструктурного анализа:

1. Съемка неподвижного монокристалла в полихроматическом (сплошном) спектре (метод Лауэ).

2. Съемка вращающегося (качающегося) монокрис-

талла в параллельном пучке монохроматического (характеристического) излучения (метод вращения).

3. Съемка неподвижного монокристалла в широко расходящемся пучке монохроматического (характеристического) излучения (метод Косселя).

4. Съемка поликристаллического агрегата (например, порошка) в параллельном пучке монохроматического (характеристического) излучения (метод порошка, или метод Дебая—Шерера).

Указанные методы различаются по способу выполнения условий получения дифракционных максимумов.

Кроме метода получения, дифракционные картины различаются и по способу регистрации. Если картина рассеяния рентгеновских лучей веществом фиксируется на пленку, чувствительную к рентгеновским лучам, с помощью специальных рентгеновских камер, в которых создается требуемая геометрия съемки, крепятся образец и пленка в светонепроницаемой кассете, то такие методы называют фотографическими, а снимки дифракционной картины — рентгенограммами. Если же дифракционная картина регистрируется с помощью различных счетчиков квантов рентгеновского излучения, то съемку проводят с помощью специальных приборов — дифрактометров. Зафиксированную на них картину рассеяния называют дифрактограммой, а сами методы дифрактометрическими.

Прежде чем переходить к детальному разбору указанных методов, рассмотрим принципы получения дифракционной картины в них. Рассмотрение проведем с использованием построения Эвальда (см. гл. 6).

В методе Лауэ неподвижный монокристалл освещается параллельным пучком лучей со сплошным спектром. Формирование дифракционной картины происходит при рассеянии излучения с длинами волн от $\lambda_{\min} \approx \lambda_0 =$ =12,4/U (см. гл. 5) до $\lambda_m -$ длины волны, дающей интенсивность рефлекса (дифракционного максимума), превышающую фон хоть бы на 5%. Таким образом λ_m зависит не только от интенсивности первичного пучка (z анода, напряжения и тока через трубку), но и от поглощения рентгеновских лучей в образце и кассете с пленкой. Например, чем больше плотность исследуемого образца, тем меньше (при прочих равных условиях) λ_m .

Спектру $\lambda_{\min} \div \lambda_m$ соответствует набор сфер Эвальда с радиусами от $1/\lambda_m$ до $1/\lambda_{\min}$, которые касаются узла 000 и ОР исследуемого кристалла. Тогда для всех узлов ОР, лежащих между этими сферами (рис. 9.1), будет выполняться условие Лауэ (для какой-то определенной длины волны в интервале $\lambda_m \div \lambda_{\min}$) и, следовательно, возникнет дифракционный максимум — рефлекс на пленке.

При съемке рентгенограмм методом вращения кристалл вращается или покачивается вокруг оси, совпадаю-



Рис. 9.1. Построение Эвальда для метода Лауэ

шей с определенным кристаллографическим направлением [uvw].Параллельный пучок лучей монохроматического спектра направлен перпендикулярно оси врашения. При вращении кристалла BOKDVL направления [иот] его ОР вращается в том же направлении вокруг оси, параллельной [иоw], но проходящей через начало координат OP.

В тот момент, когда какой-либо узел (*HKL*) пересекает сферу Эвальда, для плоскостей *hkl* выполняется условие Лауэ и возникает «отраженный» луч (рис. 9.2).

Очевидно, геометрическим местом выхода узлов ОР на поверхность сферы Эвальда являются окружности, по которым сферу пересекают плоские сетки, перпендикулярные оси вращения. Тогда дифрагированные («отраженные») лучи пойдут вдоль коаксиальных конических поверхностей, осью которых будет ось вращения кристалла.

Неподвижный монокристалл в методе Косселя освещается монохроматическим, широко расходящимся пучком рентгеновских лучей. Угол расходимости пучка — π (или близок к нему). Условия дифракции реализуются благодаря изменению угла скольжения ϑ в широком интервале. Построение Эвальда для этого случая можно получить, если из точки О провести векторы $\overline{k_0}/\lambda$ в разных направлениях и поместить на концах этих векторов узел 000 — начало координат ОР. Однако для анализа более удобно сделать адекватное построение (рис. 9.3), на котором полусфера радиусом $1/\lambda$ (показана штрихом) с центром в точке 000 является геометрическим местом центров сфер Эвальда, соответствующих всем возможным направлениям распространения первичного пучка.

Условия дифракции выполняются для тех отражений, узлы ОР которых находятся внутри объема, образованного «катящейся»¹ сферой Эвальда. Этот объем огра-



Рис. 9.2. Построение Эвальда, поясняющее происхождение слоевых линий на рентгенограмме вращения

ничен сверху полусферой радиусом $2/\lambda$, а снизу поверхностью вращения полусферы радиусом $1/\lambda$ (центр в точке O) вокруг оси 000-0'.

Рефлекс *HKL* возникает при «отражении» конуса ² лучей, падающих на соответствующую плоскость (*hkl*) под углом ϑ (осью конуса является нормаль к плоскости, т. е. \overline{g}_{HKL} , а угол раствора 180—2 ϑ). Так как падающий, отраженный луч и нормаль к плоскости (*hkl*) лежат

¹ Центр сферы Эвальда перемещается по сфере, показанной штриховой линией на рис. 9.3.

² Конус образован лучами ko1/λ и ko2/λ для узла HKL рис. 9.4.





Рис. 9.3. Построение Эвальда для метода широкорасходящегося пучка (метод Косселя)

Рис. 9.4. Схема формирования дифракционных конусов в методе Косселя



Рис. 9.5. Построение Эвальда, поясняющее геометрию дифракционной картины в методе поликристалла (порошка)

всегда в одной плоскости, то дифрагированные лучи также образуют конус с той же осью и тем же углом раствора. На рис. 9.4 этот конус дифрагированных лучей образуется врашением лучей box/A в box/A вокруг с

разустся вращением лучей k_{01}/λ и k_{02}/λ вокруг g_{HKL} . Таким образом, дифрагированное излучение образует систему конусов, каждый из которых определяется соответствующими индексами HKL. Эти конусы называются конусами Косселя, а линии их пересечения с плоской пленкой (в общем случае кривые 4 порядка) — линиями Косселя.

В методе порошка (метод Дебая — Шеррера) порошок или массивный поликристаллический агрегат с хаотическим распределением кристаллов-зерен по ориентировкам освещается параллельным монохроматическим пучком рентгеновских лучей. Дифракционные условия выполняются для тех кристаллов, в которых плоскости (hkl) образуют угол ϑ с падающим излучением. Обратной решеткой ОР поликристалла является совокупность узлов ОР составляющих его кристаллов. Так как векторы ОР имеют различную ориентировку, но равную длину $|\overline{g}_{HKL}|$, узел *HKL* ОР поликристалла представляет собой сферу (центр в точке 000) радиусом $|\overline{g}_{HKL}| = 1/d_{HKL}$.

Построение Эвальда для метода порошка показано на рис. 9.5. Сфера Эвальда сечет сферы узлов ОР по окружности, а дифрагированные лучи образуют систему коаксиальных дебаевских конусов (ось — направление падающего пучка k_0) с углом раствора 4 ϑ . Линии их пересечения с пленкой, нормальной k_0 , называются дебаевскими кольцами.

Рассмотрим подробнее каждый из описанных выше методов.

9.2. Метод Лауэ

Съемка неподвижного монокристалла с использованием сплошного спектра рентгеновского излучения проводится для определения ориентировки кристалла, т. е. установления взаимного расположения интересующих кристаллографических направлений относительно внешних осей, одна из которых (z) параллельна направлению первичного пучка, а две другие (x и y) расположены в плоскости фотопленки. Кроме того, метод позволяет изучать качество (дефектность) монокристаллов, а также



Рис. 9.6. Схема съемки рентгенограмм по методу Лауэ:

а — на просвет (лауэграмма); б — на отражение (эпиграмма); F — фокус рентгеновской трубки; К — диафрагмы; О — образец; Па — пленка



Рис. 9.7. Камера типа РКСО для съемки рентгенограмм по методу Лауэ:

1 — днафрагма; 2 — образец; 3 — гониометрическая головка; 4 — кассета с пленкой





Рис. 9.8. Чертеж гоннометрической головки



Рис. 9.9. Лауэграмма кристалла алюминия (а) и эпиграмма, снятая с кристалла германия (б)

является необходимым для определения сингонии кристалла и его симметрии. Схема съемки рентгенограмм по методу Лауэ показана на рис. 9.6. Съемка на просвет (прямая) позволяет получить так называемую лауэграмму, на которой расположены рефлексы с $\vartheta < 45^{\circ}$. При съемке на отражение (эпиграмма) регистрируются рефлексы с $\vartheta > 45^{\circ}$. Оба вида съемок проводятся в камере типа РКСО при различном расположении кассеты с пленкой (рис. 9.7). Диафрагма 1 с двумя отверстиями



Рис. 9.10. Построение Эвальда, поясняющее происхождение зональных эллипсов и гипербол на лауэ- и эпиграммах

0.5 - 1.0диаметром ΜМ вырезает первичный пучок, который направляется на кристалл, находящийся на гониометрической головке 3. Последняя (рис. 9.8) позволяет придавать кристаллу нужную ориентировку путем поворота вокруг двух взаимно перпендикулярных пересекающихся осей (ги y) и поворота всей <u>го-</u> вокруг ловки оси, нормальной первичному пучку (х).

Вид рентгенограмм, получающихся при съемке по методу Лауэ, показан на рис. 9.9.

Для того чтобы разобраться в геометрии дифракционной картины, используем построение Эвальда, отличное от изображенного на рис. 9.1, но адекватное ему (рис. 9.10). Проведем сферу Эвальда радиусом 1 с центром в точке О. Тогда все узлы ОР, кроме 000, превратятся в отрезки, равные разности векторов $\lambda_m g_{HKL}$ И $\lambda_{\min} g_{HKL}$. Теперь для тех узлов *HKL* (отрезков), которые пересекают сферу Эвальда, будет выполняться условие дифракции, и возникает рефлекс НКL. Нулевая плоская сетка ОР (плоскость, проходящая через узел 000, след которой /--/ показан на рис. 9.10) пересекает сферу Эвальда по окружности, некоторые точки которой совпадают с точками пересечения отрезков узлов НКL со сферой Эвальда. Тогда лучи в направлении дифракционных максимумов от кристаллографических плоскостей (hkl) пойдут по конусу, осью которого будет нормаль к нулевой плоской сетке ОР, а одной из образующих первичного пучка \overline{k}_0 . Известно (см. разпродолжение дел I), что нулевая плоская сетка ОР соответствует зоне плоскостей кристаллической решетки, ось которой (зоны) перпендикулярна плоской сетке. Таким образом, лучи, дифрагировавшие от плоскостей одной зоны, направлены вдоль образующих конуса с углом полураствора, равным углу между \overline{k}_0 , и осью зоны. Конус отраженных лучей пересечет плоскую пленку, нормальную $\overline{k_0}$, по эллипсу (лауэграмма) или по гиперболе (эпиграмма). Если ось зоны перпендикулярна $\overline{k_0}$, то конус вырождается в плоскость, а гипербола или эллипс — в прямую, проходящую через центр пленки.

Следовательно, отражения от зоны плоскостей располагаются на лауэграмме по эллипсу, проходящему через слой первичного пучка и по гиперболе на эпиграмме.



Рис. 9.11. Связь рентгенограммы со стереографической проекцией: *а* — лауэграмма; *б* — эпиграмма

Угол дифракции ϑ определяется из условия tg $2\vartheta = l/L$ (лауэграмма) и tg (180—2 ϑ) = l/L (эпиграмма) (рис. 9.6). Здесь L — расстояние от образца до пленки, а l — от центра рентгенограммы до рефлекса.

Для определения ориентировки монокристалла по лауэграмме или эпиграмме надо построить его гномостереографическую проекцию. Рассмотрим схему рис. 9.11.

Падающий и отраженный луч O'O и KI (рис. 9.11, а) лежат в плоскости чертежа. Окружность на чертеже сечение сферы проекции, ее диаметр A'A'I' — след плоскости проекции, O' — полюс проекции. Для простоты рассуждений расстояние L фотопленки O1 от кристалла K выбрано равным радиусу сферы проекции.

Нормаль KS к отражающей плоскости, образующая с первичным лучом угол в 90°— ϑ , пересекает сферу проекции в точке S, которая проектируется на плоскость A'A" в точку M, расположенную на угловом расстоянии ϑ от круга проекций (угловое расстояние MA' равно дуге SA', которая равна ϑ). Выход нормали плоскости, создавшей данное пятно *I*, будет лежать по другую сторону от центра проекции на том же диаметре на угловом расстоянии ϑ от основного круга проекции. Таким способом строим гномостереографическую проекцию кристалла, вычислив предварительно ϑ для каждого рефлекса. Поскольку плоскости пленки *O1* и проекций *A'A"* параллельны, а стереографические построения безраз-



Рис. 9.12. Десять типов возможной симметрии лауэграмм

мерны, то все построение совершается на кальке, на которую скопированы центры пятен лауэграммы. Роль прямой *A'A"* играет экватор сетки Вульфа, на который поочередно концентрическим поворотом кальки устанавливается пятно.

Наконец, определяется угол между внешними осями и интересующим кристаллографическим направлением, а также угол и направление поворота кристалла на гониометрической головке для того, чтобы вывести какое-то кристаллографическое направление параллельно \overline{k}_0 .

Ориентировку монокристалла по эпиграмме определяют, пользуясь аналогичными приемами; некоторые отличия видны из рис. 9.11, б. Гномостереографическая проекция плоскости (hkl), давшей интерференционный максимум в точке I, лежит в этом случае на одном с этим максимумом диаметре сетки Вульфа, по ту же сторону от центра на угловом растоянии 90°— ϑ от него. Поскольку все гномостереографические проекции пятен эпиграммы оказываются в центральной части сетки Вульфа, в области, где она в первом приближении линейно однородна, индицирование максимумов не требует предварительного поворота плоскости проекций к стандартной, а мо-

жет выполняться совмещением кальки со стандартной сеткой со сдвигом первой от центра не более чем на 27.5°.

В рентгеновской кристаллографии метод Лауэ широко используется для установления симметрии кристалла.

Лауэграммы обнаруживают 10 типов симметрии в зависимости от того, какие элементы симметрии лежат вдоль первичного пучка (рис. 9.12).

Снимая три лауэграммы в направлении осевых трансляций (а иногда и в диагональных направлениях), получают одиннадцать кристаллографически возможных сочетаний, называемых дифракционными или лауэвскими классами симметрии. Для установления лауэкласса симметрии достаточно получить лауэграмму, снятую по главной оси [001]; лишь кубические кристаллы требуют съемки по диагонали [111] для распознания классов тетраэдра и октаэдра.

Схемы лауэграмм с разной симметрией приведены на рис. 9.12, *a*, а дифракционные классы симметрии — в табл. 9.1.

Дифракцион- ный класс (лауэкласс симметрин)	Система	Осевые ориентировки			Диагональные ориентировки	
		[001]	[100]	[010]	[110]	[111]
1	Триклинная	1	1	1	1	1
2/m	Моноклинная	m	2	m	m	1
mmm	Ромбическая	2m	2m	2m	m	1
3	Тригональная	3	1	1	1	1
3 <i>m</i>	>	3 <i>m</i>	2	2	m	1
4	Тетрагональ-	4	т	т	m	1
	ная					
4 <i>m</i>		4 <i>m</i>	2 <i>m</i>	2m	2m	1
6	Гексагональ-	6	m	m	m	ľ
_	ная				_	
6 <i>m</i>	Гексагональ-	6 <i>m</i>	2m	2m	2m	I
	ная				•	•
<i>m</i> 3	Кубическая	4 <i>m</i>	4m	4m	2m	3
тЗт	>	4 <i>m</i>	4 <i>m</i>	4 <i>m</i>	2m	3 <i>m</i>
						l

Таблица 9.1. Дифракционные классы симметрии

Определение ориентировки кристаллов неизвестной сингонии. Для этого используют более сложный метод. Снимают три рентгенограммы: в нулевом положении и после поворота вокруг оси на $\pm 60^{\circ}$ от него. Это необходимо для того, чтобы получить проекции большого числа плоскостей кристалла. По каждой из рентгенограмм строят гномостереографические проекции плоскостей, находят проекции плоскостей одной зоны и осей этих зон, а затем совмещают все три проекции на одну, полученную в «нулевом» положении, учитывая при этом направление и угол поворота при съемке. Совмещенная проекция представляет собой большое число пересекающихся дуг больших кругов, каждый из которых соответствует проекциям плоскостей одной зоны. Точки, в которых пересекается большое число дуг, соответствуют плоскостям с малыми индексами. Можно попытаться повернуть кристалл так, чтобы k_0 стало параллельно нормали к одной из этих плоскостей, и, сняв новую рентгенограмму, попытаться определить симметрию кристалла. Но лучше найти проекции осей зон (точки второго рода), обозначить их отлично от проекций плоскостей (точки первого рода) и анализировать их совпадение.

Если все точки второго рода совпадут с точками первого рода, то кристалл относится к кубической сингонии, и следует искать три взаимно перпендикулярные оси четвертого или второго порядка среди точек, в которых пересекается наибольшее число зональных меридианов. Это будут проекции направлений типа <001> и <011> соответственно.

При совпадении точек первого и второго рода только на одной дуге большого круга заключаем, что кристалл относится к одной из трех средних сингоний. Тогда ось этой зоны является главным направлением, и, ориентировав это направление параллельно \overline{k}_0 , можно по симметрии лауэграммы определить сингонию кристалла (табл. 9.1).

Если имеются три взаимно перпендикулярные меридианы, на которых располагаются точки обоих родов, то кристалл относится к ромбической сингонии, а точки пересечения этих меридианов соответствуют проекциям трех главных направлений.

На лауэграммах кристаллов моноклинной сингонии точки обоих родов ложатся только на один меридиан, и проекция от этой зоны совпадает с направлением [010] кристалла. Две другие оси [100] и [001] проектируются на указанный меридиан в точки, в которых наблюдается большое число пересечений дуг больших кругов.

При отсутствии каких-либо совпадений точек первого и второго рода предполагают, что кристалл принадлежит триклинной сингонии.

9.3. Метод вращения

Рентгенограмма получается съемкой кристалла, установленного в гониометрической головке (рис. 9.8) перпендикулярно падающему пучку и параллельно оси цилиндра, по которому изгибается пленка. Вращение кристалла (или качание на угол α=5÷15°) осуществляется со скоростью 0,2—2 об/мин вокруг оси камеры. Схема съемки показана на рис. 9.13, а камера для съемки рентгенограмм (тип РКВ-86) — на рис. 9.14.

Как было показано в п. 9.1, дифрагированные лучи располагаются по коаксиальным конусам, ось которых совпадает с осью вращения. Каждый конус соответствует «отражению» от одной плоской сетки ОР, нормальной оси вращения. Эти конусы пересекают цилиндрическую пленку по окружности. При развертке пленки окружности становятся прямыми, перпендикулярными оси вращения. Рефлексы на этих прямых образуют слоевые линии первого рода (рис. 9.15), которые нумеруются от ну-

Рис. 9.13. Схема съемки рентгенограмм по методу вращения (качания):

F — фокус рентгеновской трубки; D диафрагма; О — образец; Пл — пленка; P — рефлексы на п-ной слоевой линии I рода; R — радиус камеры; l_n — расстояние на пленке между О и п-ной слоевыми линиями; [иυw] — индексы направления, параллельного оси вращения



левой слоевой линии со знаком «плюс» вверх и со знаком «минус» вниз.

С помощью рентгенограмм вращения изучают форму и размеры элементарной ячейки. Как следует из рис. 9.13, tg $\mu_n = l_n/R$, где l_n — расстояние между нулевой и *n*-ной слоевыми линиями; *R* — радиус камеры (пленки). Но этот же угол μ_n соответствует углу между продолжением



Рис. 9.14. Камера типа РКВ-86 для съемки рентгенограмм вращения и качения:

1 — диафрагма; 2 — образец; 3 — гониометрическая головка; 4 — мотор и редуктор для вращения образца; 5 — кассета с пленкой

падающего луча k_0 и дифрагированным лучом, т. е. sin $\mu_n = nb_3/1/\lambda = nb_3\lambda$ (рис. 9.2). Здесь b_3 — расстояние от узла 000 до первой плоской сетки ОР, измеренное вдоль оси вращения. Величина $b_3 = 1/I_{uvw}$, где I_{uvw} минимальное расстояние между атомами кристалла вдоль оси вращения [uvw]. Величину I_{uvw} называют периодом идентичности в направлении [uvw].



Рис. 9.15. Рентгенограмма вращения кристалла NaCl (ось вращения [001], излучение CoK).

Объединяя все эти формулы, получим

 $I_{\mu\nu\mu} = n\lambda/\sin\mu_n = n\lambda/\sin(\arctan l_n/R).$

Для определения размеров ячейки кристалл ориентируют по одной из кристаллографических осей в соответствии с данными лауэграммы и переносят вместе с гониометрической головкой в камеру вращения, где выведенная по лауэграмме ось будет осью вращения. Тремя снимками вращения около основных осей находят размеры элементарной ячейки a, b и c. Осевые углы α, β и γ определяют из лауэграммы как углы поворота из одного положения кристалла, дающего симметричную лауэграмму, к другому.

Далее устанавливают, не центрирована ли ячейка по грани или по объему, т. е. определяют трансляционную симметрию. Для этого совмещают с осью вращения камеры диагональ, например грани *ab*. Если период *I* окажется равным $\sqrt{a^2+b^2}$, то грань не центрированна; в противном случае период равен $0.5\sqrt{a^2+b^2}$. Аналогично вращение около пространственной диагонали должно дать $\sqrt{a_2+b_2+c_2}$ или $0.5\sqrt{a_2+b_2+c_2}$.

Зная размер ячейки, можно сразу определить число молекул в ячейке, если известна плотность вещества:

 $\rho = Nm_H M/V$, где ρ — плотность; N — число молекул в ячейке; m_H —1,66·10⁻²⁴ г — масса атома водорода; V — объем ячейки; M — молекулярный или атомный вес.

Каждая пара слоевых линий позволяет провести независимое вычисление периода повторяемости, что увели-



Рис. 9.16. Компоненты радиусавектора ОР в цилиндрических координатах

чивает точность измерения, которая составляет обычно 0,02—0,04 Å (для больших периодов до 0,06):

 $\Delta I_{uvw}/I_{uvw} = \left[l_n R\Delta R + \left(R^2 + 2l_n^2\right)\Delta l_n\right]/\left[l_n \left(l_n^2 + R^2\right)\right].$

Задача индицирования каждой слоевой линии первого рода складывается из построения зональной сетки и отыскания на ней тех узлов, изображение которых имеется на слоевой линии. Зональные сетки ОР строят с привлечением цилиндрических координат, в которых радиус-вектор ОР g разлагается на вектор ζ , нормальный к сетке, и вектор ξ , лежащий в ней (рис. 9.16) под углом ω к направлению первичного луча.

В пространстве ОР в единицах измерения $1/\lambda$ пределы изменения векторов ζ и ξ следующие: $-1 \leqslant \zeta \leqslant +1$; $-2 \leqslant \xi \leqslant +2$.

Оценка величины этих векторов может быть получена коаксиальным совмещением рентгенограммы вращения с соответствующей сеткой Бернала.

При изображении нулевой плоской узловой сетки ОР индекс каждого узла будет суммой соответствующих индексов координатных осей зональной сетки. При построении зональных сеток, номер которых отличен от нуля, следует начало координат совмещать с узлом. Тогда индексы каждого узла такой сетки будут равны сумме соответствующих осевых индексов, за вычетом индексов начала координат. Состоявшаяся интерференция будет местом совпадения потенциального узла ОР с концом вектора ξ , проведенного из узла 000 ОР или из его проекции на сетку N^0n^1 . Чтение таким образом препарированной зональной сетки ОР даст два индекса из трех. Для определения третьего индекса может быть использовано уравнение зоны, которое легко получить, вычислив скалярное произведение ($\overline{g}_{HKL} \cdot \overline{I}_{uvw}$).

Поскольку $\overline{g}_{HKL} = H\overline{a}^* + K\overline{b}^* + L\overline{c}^*$; $\overline{I}_{uvw} = u\overline{a} + v\overline{b} + wc$, то $Hu + Kv + Lw = g_{HKL}I_{uvw} \cos \alpha_n$, а $\cos \alpha_n = b_3n/|g_{HKL}|$ (рис. 9.2), где n — номер плоской сетки ОР, нормальной оси вращения.

Поэтому Hu+Kv+Lw=n, где n — номер слоевой линии.

Анализ полученных индексов интерференции дает возможность определить, кроме ячейки Бравэ, еще сериальные и зональные погасания, что позволяет выбрать возможные пространственные группы кристалла.

Однако индицирование рентгенограммы вращения не всегда дает однозначные результаты, так как при больших периодах решетки на сфере отражения или вблизи нее в пределах ошибки оказывается не один узел ОР, а несколько; выбрать из них действительный невозможно без знания пространственной группы вещества. Кроме того, при полном вращении достаточно симметричного кристалла путем расчета можно определить лишь две



Рис. 9.17. Индицирование нулевой слоевой линии рентгенограммы, показанной на рис. 9.15

цилиндрические координаты из трех, при этом угол поворота со остается неизвебольшое стным. Поэтому значение приобретают метолы гониометрии, т.е. такой съемки кристалла, которая искаженные слегка лает или неискаженные гномонические проекции ОР.

Рентгенограммы вращения по симметрии подразделяются на два класса: 2 и 2/m (рис. 9.18).

¹ Это совпадение определяют, проводя из начального узла одного квадранта плоской сетки дуги радиусами ξ и находя узлы OP, которые попадают на эти дуги (рис. 9.17). Плоская сетка построена в масштабе $a^*\lambda$, $b^*\lambda$ и $c^*\lambda$, а величины a^* , b^* , c^* определяют из периодов идентичности на рентгенограммах вращения, снятых вдоль [100], [010], [001].

Рентгенограмма качания, представляющая собой результат пересечения точек ОР с одной полусферой сферы отражения, может обнаруживать пять видов симметрии (рис. 9.18).



Рис. 9.18. Типы симметрии рентгенограмм вращения и качания

9.4. Метод широко расходящегося пучка (метод Косселя)

Этот метод применяют для определения с высокой точностью периодов решетки (ошибка около 0,0003 %) монокристаллов и крупнозернистых поликристаллов, а также для изучения субструктуры (углы разориентировки между субзернами, их размеры, малая величина микродеформаций).

Съемка рентгенограмм проводится по схемам рис. 9.19, а в качестве источника рентгеновских лучей используют тонкий поверхностный слой образца, облучаемый потоком быстрых электронов¹, или трубку с острым фокусом (около 10 мкм) и торцовым анодом. В последнем случае, когда применяют так называемый вынесенный источник, метод называют «псевдокосселевским».

Как было указано, дифрагированные лучи образуют конус с углом раствора π —2 ϑ , осью которого является нормаль к отражающей плоскости, образующая угол ρ с нормалью к плоскости пленки. Возникновение дифракции от определенных плоскостей (*hkl*) для лучей, падающих на плоскость под углом ϑ , приводит к тому, что проходящие через кристалл в этом направлении лучи ослабле-

¹ Электроны, сфокусированные в пучок диаметром около 1 мкм, могут возбуждать характеристическое рентгеновское излучение в тонкой фольге любого материала, соприкасающегося к изучаемой поверхностью образца.

ны не только из-за поглощения, но и из-за перекачки части энергии в дифрагированное излучение. Поэтому на косселеграммах, снятых на просвет, наблюдаются не только конусы дифракции (интенсивность выше яркости фона), но и конусы «адсорбции» или экстинкции (интенсивность ниже яркости фона).

Дифракционная картина на косселеграммах (рис. 9.20) сложна для расшифровки. Обычно анализируют лишь небольшое число отражений вблизи центра рентгенограммы. В первую очередь необхо-



Рис. 9.19. Схемы съемки в широкорасходящемся пучке: *а*, *в* — источник вынесен; *е* — пучок электронов; *k*₀ и *k* — единичные векторы вдоль падающего и дифрагированного лучей; *I* — образец; *2* — пленка; *3* — вынесенный источник

димо проиндицировать линии на косселеграммах. Если ориентировка кристалла известна, то для данного излучения можно построить гномостереографические проекции плоскостей, дающих косселевские линии, а по ним — схему косселеграммы (Д. М. Васильев). Сравнив схему с рентгенограммой, можно проиндицировать все косселевские линии.



Рис. 9.20. Рентгенограмма, снятая в широкорасходящемся пучке на отражение. Кристалл NaCl; плоскость (100) параллельна пленке



Рис. 9.21. Схема съемки косселеграммы на отражение с вынесенным источником S₁ (расчету длины большой оси замкнутой косселевской линии):

1 — образец; *2,2*′ — положения пленки; <*MS*₁*N* = <*NS*₁*P* = 90°→Ф Если на рентгенограмме видны замкнутые кривые псевдоэллипсы (следы пересечения косселевского конуса с плоской пленкой), то их индексы можно найти, сравнив расчетные значения большой полуоси эллипса для разных HKL с наблюдаемым на рентгенограмме. Рассмотрим рис. 9.21, показывающий съемку на отражение с вынесеным источником, проекция которого на пленку вдоль падающего луча лежит внутри эллипса. Большая ось эллипса $r_1 r_1 =$ $=r_1s' + s'r_1 = (L_1+D)$ [ctg $(\vartheta+\rho)+$ ctg $(\vartheta-\rho)$]. Если проекция фокуса находится вне эллипса, то

$$r_1 r_1 = r_1 s \cdot - s \cdot r_1 = (L_1 + D)[\operatorname{ctg}(\vartheta - \rho) - \operatorname{ctg}(\pi - \vartheta - \rho)].$$

Угол р можно определить, снимая несколько косселеграмм на одну пленку на разных расстояниях от образца (рис. 9.21). Очевидно, что

$$(r_2 - r_1)/(L_2 - L_1) = tg (\pi/2 - \vartheta - \rho) \ \ \ \ (r_2' - r_1')/(L_2 - L_1) = tg (\pi/2 - \vartheta + \rho);$$

$$\rho = 0.5 \left[arctg (r_2' - r_1')/(L_2 - L_1) - arctg (r_2 - r_1)/(L_2 - L_1) \right].$$

Для повышения точности применяют многократное смещение пленки. После того как данный эллипс проиндицирован, можно определить d_{HKL}, найдя угол дифракции ϑ из выражения (рис. 9.21)

$$\begin{split} &\pi/2 - \vartheta = 0,5 \, [\operatorname{arctg} < (r_2 - r_1)/(L_2 - L_1) > + \\ &+ \operatorname{arctg} < \big(\begin{array}{c} r_2 - r_1 \big) / (L_2 - L_1) > \big], \end{split}$$

где

$$\left\langle \frac{r_{2}-r_{1}}{L_{2}-L_{1}} \right\rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{r_{i+1}-r_{i}}{L_{i+1}-L_{i}} \times \left\langle \frac{r_{2}-r_{1}}{L_{2}-L_{1}} \right\rangle =$$
$$= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{r_{i+1}-r_{i}}{L_{i+1}-L_{i}} \cdot$$

Так можно определить периоды кристаллической решетки с высокой точностью, не измеряя точно D, L и $r_1 - r_1$, а лишь ΔL и Δr . Однако необходимо, чтобы рентгеновская пленка была совершенна, изотропна и строго перпендикулярна оси пучка, а деформация пленки в процессе фотообработки — минимальна.

В том случае, когда косселевские линии не замкнуты, после индицирования их, можно определить период, если найти на рентгенограмме точку пересечения трех линий¹. Это соответствует пересе-

¹ Этого достаточно для кубических кристаллов. Для кристаллов средних сингоний надо обнаружить два тройных пересечения, а для орторомбической сингонии ~ три.

чению лучей в одной точке на пленке дифрагированных от трех разных плоскостей. При этом в одной точке на сфере радиусом $2/\lambda$ (рис. 9.3) будут пересекаться плоскости, параллельные отражающим и содержащие окружности типа O_1 и O_2 (рис. 9.4), на которые опираются косселевские конусы. Уравнение плоскости (*HKL*) в ортогональной системе координат с началом в узле 000 ОР имеет вид

$$H_i \frac{x_i}{a} + K_i \frac{y_i}{b} + L_i \frac{z_i}{c} = \frac{1}{d_i^2}$$

(a, b, c — периоды решетки), а координаты точки пересечения плоскостей $x^2 + y^2 + z^2 = 4/\lambda^2$.

Совместное решение уравнений дает возможность определить периоды решетки. К. Лонсдейл (1947 г.) применила этот метод для определения периода решетки алмаза, определив на косселеграмме, снятой в Си K_{α} -излучении, точку, где пересекаются линии с индексами 220, 313 и 133. Тогда систему уравнений можно представить в виде

$$\begin{aligned} &2x + 2y = 8/a \\ &3x + y + 3z = 19/a \\ &x + 3y + 3z = 19/a \end{aligned} \Big\} \begin{cases} &x_0 = 2/a \\ &y_0 = 2/a \\ &z_0 = 11/3a \\ &z_0 = 11/3a \\ &x + 1/2 \\ &z_0 = 11/3a \\ &z_0 = 10/3a \\ &z_$$

Часто для определения периода решетки используют линзообразные конфигурации (рис. 9.22). Для кубических кристаллов расчеты ведут по формуле

 $a = \lambda/(2 \sin \alpha \cos \beta/2) \times$

(H2K2L2)01

$$\times \sqrt{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2 + H_2^2 + K_2^2 + L_2^2 - 2(H_1H_2 + K_1K_2 + L_1L_2)},$$

где а — угол между нормалями к плоскостям $(hkl)_1$, $(hkl)_2$, а β — угол между общими образующими двух косселевских конусов, sin $(\beta/2) = \sin \Delta \vartheta P_1/M$, где $\Delta \vartheta$ — мало чувствительный к изменению периода угол между α_1 и α_2 или α - и β -линиями для любого отражения, находящегося вблизи рассматриваемой конфигурации, а

М — расстояние между этими линиями.

Наиболее существенные ошибки определения периодов решетки по косселеграммам связаны с погрешностями: а) измерения длин на пленке. Для получения погрешности около 10-6 нм расстояния надо измерять с точностью не менее 5 мкм и многократно; б) изза деформации пленки в процессе фотообработки. Они существенно уменьшаются при использовании для расчетов отношений длин отрезков; в) из-за нагрева образца.

Рис. 9.22. Схема линзообразной конфигурации, используемой для вычисления периода решетки по косселеграмме

(H,K,L1)0

Для достижения точности 10⁻⁶ нм необходимо термостатирование. При отработанной методике метод Косселя достаточно экспрессен, особенно при измерениях на серии однотипных образцов. Кроме того, метод локален, так как облучаемая поверхность имеет размер 1—50 мкм (в зависимости от схемы съемки).

Очень интересен метод К. Лондсдейл, где прецизионность, в идеале, равна точности знания длины волны.

Применение метода Косселя для изучения субструктуры рассмотрено в гл. 15.

9.5. Метод поликристалла (порошка)

Метод используют для получения дифракционной картины от поликристаллических веществ в виде порошка или массивного образца с плоской поверхностью — шлифа.

Как следует из рис. 9.5, дифрагированные лучи располагаются по коакспальным конусам с углом раствора 40 и осью, совпадающей с направлением первичного пучка. Фотографическая регистрация такой дифракционной картины осуществляется в специальных камерах, в которых смонтированы входные диафрагмы, формирующие форму сечения первичного пучка, держатель образца и рентгеновской пленки. Наиболее часто используют съемку на цилиндрическую пленку, ось которой перпендикулярна первичному пучку, или на плоскую, расположенную нормально пучку. Соответствующие схемы съемки и рентгенограмм показаны на рис. 9.23.

Получение и расчет рентгенограмм, снятых в цилиндрической камере. Один из видов образцов, используемых для съемки в такой камере, имеет форму цилиндра диаметров 0,1—1,0 мм и длиной 5—15 мм. Образцы могут быть получены из проволочек или приготовляться из порошка, просеянного через сито (80—320 меш), путем набивки его в тонкостенные капилляры из целлулоида, кварца, боролитиевого стекла. Можно, смешивая порошки с каким-либо связующим, продавливать их через капилляры и рентгенографировать после сушки.

Однако наиболее часто образцы в виде столбика изготовляют нанесением на тонкую стеклянную нить цапонлака¹, а затем порошка исследуемого материала. Порошок уплотняют, покатывая нить по стеклянной пластинке. Это одновременно придает образцу цилиндрическую форму. После высыхания образец готов для рентгенографи-

¹ Цапонлак получают растворением основы рентгеновской пленки (отмытой от эмульсии) в амилацетате или другом растворителе.

рования, которое проводится в камере типа Дебая (рис. 9.24). Цилиндрический корпус камеры укреплен на подставке 3, снабженной тремя установочными винтами. Ось цилиндра расположена горизонтально. Образец (тонкий столбик) ставится в держателе 1, который закрепляется в камере на магните.



Рис. 9.23. Схемы съемки и рентгенограмм, полученных по методу поликристалла:

а — цилиндрическая камера (типа Дебая); б — съемка «на просвет»; в — съемка «на отражение» в камере типа КРОС

Центрирование образца при установке его в держателе проводят в поле зрения специального установочного микроскопа с малым увеличением. Фотопленку располагают на внутренней поверхности корпуса, прижимая специальными распорными кольцами, закрепленными на внутренней стороне крышки камеры 4.

Пучок рентгеновских лучей, омывающий образец, впускают в камеру через коллиматор 2. Так как первичный пучок, попадая непосредственно на пленку позади образца, вуалирует рентгенограмму, его перехватывают по пути к пленке ловушкой.

Для устранения пунктирности колец на рентгенограмме крупнокристаллического образца при съемке его вращают.

Коллиматор в некоторых камерах делают так, что, вкладывая в специальные пазы спереди и сзаду него

свинцовые или латунные кружки (экраны) с отверстиями, можно вырезать пучок лучей круглого или прямоугольного сечения (круглая и щелевая диафрагмы). Размеры отверстий диафрагмы следует подбирать так, чтобы пучок лучей омывал образец.



Рис. 9.24. Общий вид камеры РКД-57 для съемки дебаеграмм

Полученная в такой камере рентгенограмма приведена на рис. 9.25*.

Расчет рентгенограммы заключается в определении межплоскостных расстояний d/n для различных линий



Рис. 9.25. Дебаеграмма, полученная при асимметрическом способе закладки пленки

на пленке. Так как угол раствора дебаевского конуса составляет 40, а дуга, соответствующая его пересечению с цилиндрической пленкой, 2L, то (рис. 9.23, а)

$$\vartheta_i = 57,3 \left(2L_i/2D_{\rm K} \right),$$

(9.1)

^{*} Способ закладки пленки, показанный на рис. 9.23, а, называют асимметричным. Различают также прямой (концы пленки сходятся у коллиматора) и обратный (концы пленки сходятся у тубуса) способ закладки пленки.

где D_{κ} — диаметр цилиндра, по которому можно изогнуть проявленную отфиксированную и высушенную пленку. Если конус лучей пересекает пленку симметрично входному отверстию-коллиматора, то дуга 2L, соответствующая углу раствора конуса 4 ϑ , $\pi D_{\kappa} - x_i = 2L_i$.

Асимметричный способ закладки пленки позволяет из измерений на самой рентгенограмме найти эффективный диаметр камеры (рис. 9.22, a): $D_{\kappa} = (A+B)/\pi$.

Если камера изготовлена так, что диаметр пленки в ней кратен 57,3 мм (т. е. 57,3; 86,0; 114,6 мм), то расчетная формула для определения угла ϑ , град, упрощается. Например, для стандартной камеры Дебая диаметром 57,3 мм $\vartheta_i = 2L_i/2$.

Однако, прежде чем переходить к определению межплоскостных расстояний, используя формулу Вульфа— Брэгга $2d \sin \vartheta = n\lambda$, следует учесть небольшое отличие диаметра камеры от эффективного диаметра, который определяется как диаметр цилиндра, по которому может быть изогнута пленка после фотообработки, что приведет к изменению величины расстояния между парой линий $2L_i$ на величину $\Delta 2L = 2L_{изм}[(D_{K}-D_{cT})/D_{K}]$. Эта поправка затабулирована в справочниках и пособиях по рентгеноструктурному анализу.

Кроме того, положение линий на рентгенограмме от столбика несколько изменяется в зависимости от радиуса образца. Дело в том, что вследствие поглощения рентгеновских лучей в формировании дифракционной картины участвует тонкий поверхностный слой образца, а не его центр, как предполагалось при выводе формулы (9.1). Это приводит к смещению симметричной пары линий (рис. 9.26) на величину

$$\Delta \rho = 2AA' = 2 \frac{AA'' + AA'''}{2} = AA'' + AA''' =$$

= $\rho \cos 2\vartheta + \rho = \rho (1 + \cos 2\vartheta).$

где *р* — радиус образца.

Таким образом, окончательно имеем:

$$2L_i = 2L_{\text{HMM}} \pm \Delta 2L - \Delta \rho; \qquad (9.2)$$

$$\vartheta_i = (57, 3/D_{\rm cr})(2L_i/2).$$
 (9.3)

Из рис. 9.26 видно, что если образец неподвижен, то в отражении участвуют кристаллики, расположенные на дуге NP, если же образец вращается вокруг оси O, то рентгеновские лучи рассеивают все порошинки, находящиеся в тонком поверхностном слое.

После определения ϑ_i находят sin ϑ_i и по ним для линий, полученных в K_{α} -излучении, определяют межплоскостные расстояния $(d/n)_i = \lambda_{K\alpha}/2 \sin \vartheta_{iK\alpha}$.

Чтобы отделить линии, полученные дифракцией от тех же плоскостей излучения λ_{κ_B} , используют фильтро-



Рис. 9.27. Схема фокусировки при съемке плоского образца

Рис. 9.28. Схема съемки шлифа в камере Дебая

ванное характеристическое излучение или проводят расчет следующим образом.

Так как $d/n = \lambda_{K_{\alpha}}/2 \sin \vartheta_{\alpha} = \lambda_{K_{\beta}}/2 \sin \vartheta_{\beta}$, то $\sin \vartheta_{\alpha}/2 \sin \vartheta_{\beta} = \lambda_{K_{\alpha}}/\lambda_{K_{\beta}} \approx 1,09$, откуда $\sin \vartheta_{\alpha} \approx 1,09 \sin \vartheta_{\beta}$. В ряду $\sin \vartheta$ находят значения, соответствующие наиболее интенсивным отражениям. Согласно полученному соотношению определяют возможные значения $\sin \vartheta_{\beta}$ для этих отражений. Если найдется линия, для которой $\sin \vartheta$ окажется равным вычисленному значению (и ее интен-

сивности в 5—7 раз меньше), то эти две линии возникли из-за отражения лучей K_{α} и K_{β} соответственно от плоскостей с одним и тем же расстоянием d/n.

Съемка рентгенограмм от «шлифа». При рентгенографировании плоской поверхности следует учитывать эффекты дефокусировки линий, проявляющиеся в увеличении их ширины. Действительно, условием получения рез-



Рис. 9.29. Вид рентгенограммы, полученной в камере РКД по схеме рис. 9.28

ких максимумов является расположение каждой точки отражающей плоскости на окружности фокусировки (рис. 9.27). Если на той же окружности находится точечный источник рентгеновских лучей (F) и пленка или приемная щель счетчика (S), то лучи соберутся то же в точку, так как углы FP_1S , FPS и FP_2S равны ($180^\circ - 2 \vartheta$) и поэтому опираются на одну и ту же дугу FS. Плоский образец — шлиф — лишь касается окружности фокусировки. Поэтому чем больше освещаемая поверхность шлифа, тем больше размытие линий из-за дефокусировки и расходимости первичного пучка.

Г. В. Курдюмов, впервые применивший съемку от плоского шлифа, вывел общее условие фокусировки от шлифа tg $\psi = \sin 2 \vartheta / (\cos 2 \vartheta + R/r)$. В этой формуле R — расстояние образца от пленки, а r — расстояние образца от входной щели диафрагмы, которую можно принимать за источник расходящегося пучка лучей, ограниченного затем второй выходной щелью. При R=r, т. е. когда щель лежит на окружности пленки, $\psi = \vartheta$ (фокусировка по Брэггу-Брентано). В обычной камере для съемки столбиков r всегда больше R (рис. 9.28). Так как угол ψ увеличивается с уменьшением отношения R/r, резче всего фокусируются линии с углами д, несколько меньшими, чем ψ. Чтобы получить при съемке от шлифа четкую картину для всех линий, приходится снимать один и тот же образец несколько раз при различных углах поворота шлифа. При обычном соотношении R/r=0,5 можно получить относительно четкую рентгенограмму, содержащую достаточно резкие линии с углами ϑ , лежащими в пределах от 20 до 45°, задав поворот $\psi = 35^\circ$.

Рентгенограмма, снятая от шлифа при малых углах ψ, получается односторонней (рис. 9.29). Точкой отсчета является след первичного пучка лучей. Для получения это-



Рис. 9.30. Общий вид камеры КРОС:

1 — кассета с пленкой; 2 — рамка для прижима образца винтом 3; 4 — диафрагма; 5 — оптическая скамья, позволяющая изменять расстояние образец — пленка

го следа сначала поворачивают столик с образцом так, чтобы луч скользил вдоль поверхности шлифа (ψ ==0), и дают экспозицию в 30 с — 1 мин, а затем переводят шлиф в рабочее положение и ведут нормальную съемку.

Расчет рентгенограммы от шлифа, снятой в камере диаметром 57,3 мм, проводят по формуле

 $\vartheta_i = L_i (57, 3/D_{\scriptscriptstyle \rm F}),$

где ϑ_i — угол дифракции, град; L_i — расстояние от прямолинейной части следа первичного пучка до центра *i*-той линии, мм.

Если надо зарегистрировать только линии с малыми (до $\sim 30^{\circ}$) или большими (от $\sim 60^{\circ}$) углами дифракции, то чаще всего используют съемку на плоскую пленку по

схемам рис. 9.23, б и в соответственно. Обе схемы могут быть реализованы с помощью специальных камер (например, камера Закса или камера КРОС). В камере КРОС (рис. 9.30) пучок лучей вырезается парой круглых щелей диафрагмы.

На рис. 9.31 показана рентгенограмма, снятая на плоскую пленку по методу обратной съемки (рис. 9.23, в).



Рис. 9.31. Вид рентгенограммы, полученной в камере КРОС

Часто. не требуется если анализировать распределение интенсивности вдоль всего дебаевского кольца. ограничиваются регистрацией только двух противосекторов одной лежаших рентгенограммы с помощью специально вырезанной крышки кассеты для пленки (рис. 9.30). Тогда на олну пленку можно снять рентгенограммы нескольких образцов. Кроме того, конструкция камеры КРОС позволяет легко изменять расстоя-

ние А от образца до пленки(т.е. радиус камеры).

Расчет рентгенограмм, снятых на плоскую пленку, по формулам tg $2\vartheta_i = D_i/2A$ (для ведется схемы рис. 9.23, б) и tg (180°—2 Ф) = $D_i/2A$ (для схемы рис. 9.23, в). Экспозицию при съемке рентенограмм можно существенно уменьшить, если вместо почти параллельного пучка использовать расходящийся. При этом следует применять фокусирующие схемы съемки, которые можно реализовать либо изгибом образца в соответствии со схемой рис. 9.27 (образцы для такой съемки можно изготовлять в виде фольги, прижимая ее затем к цилиндрической кассете с пленкой, или наносить порошок на упругую основу или шаблон; можно, наконец, обтачивать образец на токарном станке), либо путем квазифокусировки линий от шлифа в узком угловом интервале 2-3° (при этом используется камера с очень большой входной диафрагмой).

Э. З. Каминский и Г. В. Курдюмов снимали рентгенограммы с плоских шлифов, причем в камере не было передней щели диафрагмы, а вторая ограничительная щель была сделана круглой диаметром 4—7 мм. В этих опытах увеличение мощности первичного пучка лучей оказалось столь значительным, что при расстоянии от образцов до пленки 120 мм (т. е. при очень большой разрешающей способности) удавалось получить рентгенограмму за 15 мин. На рентгенограмме, снятой таким образом, удается сфокусировать линии лишь в очень узком интервале углов в 2—3°, т. е. практически одну-две линии. Условия фокусировки обычно определяют эмпирически — путем снятия серии «пристрелочных» ренттенограмм.

Фокусировку выполняют при соблюдении условия x=R/[1+tg²(180-Ф)], где x — расстояние образца от кассеты; R — расстояние его от фокуса трубки. При больших интерференционных углах и относи-

При больших интерференционных углах и относительно небольших углах расходимости первичного пучка происходит нормальная фокусировка, как и при обычной обратной съемке.

9.6. Рентгеновская дифрактометрия

В связи с появлением и развитием счетчиков квантов рентгеновского излучения (счетчиков Гейгера, пропорциональных, сцинтилляционных, а в последнее время и полупроводниковых), мощных рентгеновских трубок (электрическая мощность 2—5 кВА*) и электронных регистрирующих схем в практике рентгеноструктурного анализа нашли широко применение рентгеновские дифрактометры — приборы для регистрации рентгеновский дифракционной картины с помощью счетчиков. Применение дифрактометров сокращает продолжительность исследования, повышает чувствительность и точность измерения, позволяет исключить фотографическую и денситометрическую обработку пленки.

Счетчик регистрирует в каждый момент времени интенсивность дифракции в узком угловом интервале. Таким образом, вся дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, как в фотометоде. Поэтому интенсивность первичного пучка должна быть большой и стабильной во времени, а схема съемки

^{*} В последнее время разработаны рентгеновские генераторы, использующие трубки с вращающимся анодом, мощностью в несколько десятков кВа.

на дифрактометре — фокусирующей с тем, чтобы увеличить интенсивность в каждой точке регистрации.

Возможность проводить непосредственные и точные измерения интенсивности дифракционной картины привела к широкому распространению количественных методов и к созданию ряда автоматических приборов для использования в научно-исследовательских лабораториях и в промышленности.

Однако конструкция дифрактометра пока не позволяет наблюдать пространственное распределение интенсив-

Рис. 9.32. Вид участка дифрактограммы порошка меди

ности (например, по эпиграмме или дебаевскому кольцу). Кроме того, виобнаружение зуальное линии очень малой интенсивности возможно при фотографической регистрации, если резко уменьшить фон на рентгенограмме, и затруднительно в случае дифрактометрической регистрации.

Дифрактограмма, снятая по методу порошка, показана на рис. 9.32.

Стабилизация интенсивности первичного пучка достигается стабилизацией напряжения на трубке, анодного тока и тока накала. Все это позволяет поддерживать постоянную интенсивность с погрешностью не более 0,5%.

Конструкция дифрактометра. Дифрактометр рентгеновский общего назначения ДРОН-3 (рис. 9.33) может работать в комплекте с ЭВМ, используемой и для обработки экспериментальных данных.

Малая величина «экспозиции» в каждой точке требует, как уже указывалось, фокусирующей схемы съемки и сравнительно большого по площади образца. В дифрактометрах применяют как фокусировку от плоского образца по Брэггу—Брентано (рис. 9.27), так и по Зееману—Болину (образец изогнут по фокусирующей ок-



Рис. 9.33. Общий вид дифрактометра ДРОН-3:

1— генераторное устройство; 2— кожух с рентгеновской трубкой; 3 гониометр ГУР-8; 4— стойка с измерительно-регистрирующим устройством и блоком автоматического управления; 5— цифропечатающее устройство; 6— перфоратор



Рис. 9.34. Рентгенооптическая схема дифрактометра с фокусировкой по Брэггу-Брентано:

а — ход лучей в плоскости фокусировки; б — схема съемки с короткой («точечной») проекцией фокуса; в — схема съемки с длинной («штриховой») проекцией фокуса ружности (рис. 9.27), а счетчик перемещается по ней). Более распространенная схема фокусировки по Брэггу—Брентано конструктивно проще, допускает вращение образца в собственной плоскости.

В гониометре, работающем по Брэггу—Брентано, источник излучения F и щель S_2 счетчика C располагаются на окружности радиусом R_r , в центре которой находится плоский образец Р (рис. 9.34, а). Радиус фокусирующей окружности $r_{\Phi} = R_r/2 \sin \vartheta$ меняется при изменении угла отражения Ф. Для строгого выполнения условий фокусировки необходимо сообщать поверхности образца кривизну, зависящую от угла д. На самом деле условие фокусировки выполняется приближенно: плоскость образца касается фокусирующей окружности. Для того чтобы выполнить это условие, достаточно установить плоскость образца при 🕅 == 0 вдоль первичного пучка, а при изменении положения счетчика поворачивать образец на угол Ф, в два раза меньший угла поворота счетчика. Связь 1:2 между валами держателей образца и счетчика осуществляется с помощью зубчатой передачи. Источник излучения, лежащий на фокусирующей окружности, - проекция фокуса трубки. Может использоваться как линейчатая, так и точечная проекция фокуса. Ширина проекции b_f определяется шириной фокуса b'_{*}

углом выхода первичного пучка α : $b_f = b'_f \sin \alpha$. Величина угла α находится в пределах 2—6°, что обеспечивает достаточную яркость источника излучения при малой его ширине.

На гониометре устанавливают также сменные (или регулируемые) щели S₁ и S₃, ограничивающие расходимость первичного пучка в плоскости фокусировки (горизонтальной плоскости) и в плоскости, перпендикулярной плоскости фокусировки (вертикальной плоскости).

В зависимости от вида фокальной проекции используют два типа геометрии съемки. В случае точечной проекции или короткого штриха ($b_j=0,2-0,5$ мм, $H_f=$ =2-5 мм) для ограничения вертикальной расходимости используют обычную щель S_3 , в случае линейчатой проекции ($b_j=0,05-0,1$ мм; $H_f=10-12$ мм) с этой целью применяют щели Соллера — S'_3 и S''_3 — стопку тонких металлических пластинок, расположенных на малых расстояниях h одна от другой (рис. 9.34, e). В последнем случае вертикальная расходимость определяется отношением h/l, где l — длина пластинок, составляющих щели Соллера. Приемная щель счетчика S_2 (аналитическая щель) обычно может изменяться по высоте (H_c) и ширине (b_c) , чем регулируется уровень искажения формы дифракционного пика и вместе с тем интенсивность излучения, попадающего в счетчик.

Все детали, определяющие геометрию съемки, а также держатель образца и детектор устанавливают на гониометрическом устройстве. Трубка и гониометр должны образовывать жесткую систему, с этой целью трубку часто укрепляют непосредственно на гониометре. Держатель образцов и счетчик приводятся в движение синхронным электродвигателем для съемки рентгенограммы при помощи интенсиметра и самописца. Для лучшей синхронизации лентопротяжного устройства и вращения образца и счетчика (ϑ , 2ϑ) на самописец подаются из гониометра сигналы (отметки) через заданные угловые интервалы. Скорость вращения образца и счетчика устанавливают с помощью редуктора.

Специальные устройства в дифрактометрах позволяют ют проводить автоматическую съемку рентгенограмм по точкам. Эти устройства обеспечивают смещение образца и счетчика на заданный угловой интервал (шаг), автоматическое включение счетного устройства, регистрацию результатов счета и угла поворота счетчика на ленте цифропечатающего устройства или перфоратора.

В зависимости от задач рентгеноструктурного анализа держатель образцов устанавливают в сменных приставках к гониометру. Приставки обеспечивают вращение образца вокруг нормали к отражающей плоскости во время съемки или колебания в малом интервале около оси гониометра (для уменьшения ошибки определения интенсивности отражений от крупнозернистых образцов), дают возможность поворачивать образцы вокруг дополнительных осей (приставки для исследования преимущественной ориентировки в поликристаллических образцах и приставки для исследования монокристаллов), позволяют проводить съемки в условиях низких и высоких температур, в вакууме, в инертной атмосфере, при заданной влажности, под давлением и т. д.

Статистические ошибки счета при измерении интенсивности. Интенсивность рентгеновских лучей, попадающих в счетчик, измеряется скоростью счета: n = N/T, где N -число импульсов, зарегистрированных за время *T*. Поскольку распределение импульсов во времени случайно и подчиняется закону Пуассона, число импульсов измеряется с абсолютной ошибкой $\sigma_N = \sqrt{N}$, при этом относительная ошибка равна $\varepsilon_n = \sigma_N/N = 1/\sqrt{N}$.

Для скорости счета n ошибки равны соответственно: $\sigma_n = \sigma_N / T = \sqrt{n/T}; \quad \varepsilon_n = \varepsilon_N = 1 / \sqrt{nT}.$ Таким образом, чем выше интенсивность или больше

Таким образом, чем выше интенсивность или больше время измерения, тем выше точность.

При решении некоторых задач вычитают или складывают интенсивности (например, вычитание интенсивности фона), в других случаях вычисляют отношение интенсивностей (количественный фазовый анализ, измерение относительных интенсивностей и т. п.). В первом случае геометрически складывают абсолютные, во втором случае — относительные ошибки.

При измерении интенсивности дифрагированного излучения n_{π} в присутствии фона n_{ϕ} (времена измерения суммарной интенсивности *n* и фона одинаковы) получим: $n_{\pi} = n - n_{\phi}$;

$$\sigma_{\pi} = \sqrt{nT + n_{\Phi}T} / T = \sqrt{n + n_{\Phi}} / \sqrt{T}; \quad \varepsilon_{\pi} = \sqrt{n + n_{\Phi}} / \frac{1}{(n - n_{\Phi})} \sqrt{T} = \frac{\sqrt{n_{\pi} + 2n_{\Phi}}}{\frac{1}{n_{\pi}}\sqrt{T}} = \frac{\sqrt{1 + 2k_{\Phi}}}{\sqrt{n_{\pi}T}}.$$

Здесь $k_{\Phi} = n_{\Phi}/n_{\pi}$ — относительный уровень фона.

Если $k_{\Phi} = 1$, то время *T* для достижения той же точности, что и без фона, должно увеличиваться в три раза; с учетом того, что необходимо измерить и *n*, и n_{Φ} , время, затраченное на измерение дифрагированного излучения, увеличится в шесть раз. Величина фона, следовательно, непосредственно влияет на точность измерений.

Оценивая качество рентгенограммы, полученной в дифрактометре, с точки зрения чувствительности и точности, следует сравнивать одновременно светосилу и относительный уровень фона. Критерием качества может служить величина $\alpha = \sqrt{n_{\pi}/k_{\Phi}}$. Точность определения интенсивности слабых линий на сильном фоне $k_{\Phi} \gg 1$ пропорциональна α , что легко получить из выражения для ε_{π} . Чувствительность обнаружения слабых линий на сильном фоне определяется отношением интенсивности дифракционного отражения к флуктуациям фона: $n_{\pi}/\sqrt{n_{\Phi}} = \sqrt{n_{\pi}/k_{\Phi}} = \alpha$.
Таким образом, критерий качества рентгенограммы определяет чувствительность и точность измерения интенсивности.

Если интенсивность измеряют по ординате на кривой. записанной при помощи интенсиметра и самописца, то ошибки можно рассчитывать по приведенным выше вы-ражениям, заменив в них T на 2 RC. Это будет справедливо, если постоянная интегрирования интенсиметра RC намного меньше времени съемки дифракционного пика т. Если *RC* сравнимо с т или превышает эту величину, то для ошибки в максимуме справедливо следующее выражение:

$$\varepsilon_{\max} = \sqrt{1 + \frac{RC}{2\tau (1 - 2RC \ln 2/\tau)}} / \sqrt{n2RC}.$$

Чтобы получить минимальную ошибку при заданном суммарном времени эксперимента, необходимо перераспределять время при измерении отдельных интенсивно-стей. При вычитании и сложении интенсивностей T = $= \text{const} V \overline{n}$, а при делении $T = \text{const} / V \overline{n}$.

Потери счета из-за конечной величины мертвого времени счетчиков. После регистрации очередного кванта излучения счетчик некоторое время т_м (мертвое время) не может зарегистрировать следующий квант. Если измерено пизм импульсов в секунду, значит, в течение времени, равного пизмтм, счетчик не работал. Если регистрируются равномерно распределенные во времени кванты, поступающие со средней скоростью *n* квантов в секунду, то не будет сосчитано $n \cdot n_{изм} \cdot \tau_{M}$ квантов в секунду. Таким образом, $n = n_{изм} + n \cdot n_{изм} \tau_{M}$ или

 $n = n_{\text{H3M}}/(1 - n_{\text{H3M}} \tau_{\text{M}}); \quad n_{\text{H3M}} = n/(1 + n\tau_{\text{M}});$

при потерях, превышающих 10 %, формула становится неточной.

При использовании пропорционального и сцинтилля-ционного счетчиков ($\tau_{\rm M} < 10^{-6}$ с) потери счета определя-ются мертвым временем электронных схем и устойчивостью их работы при больших скоростях счета.

Для дифрактометров типа ДРОН установлено, что мертвое время электронной пересчетной схемы составляет около 10-6 с, т.е. потери счета при интенсивности п≤ $\leq 10^4$ имп/с не превышают 1 %.

Искажения профиля дифракционного пика. В дифрактометре, работающем по схеме Брэгга-Брентано, лучи фокусируются лишь в одной плоскости (горизонтальной); расходимость лучей в вертикальной плоскости приводит к асимметричному размытию дифракционного пика, смещению центра тяжести из положения Вульфа— Брэгга. Аналогичный результат наблюдается из-за несовершенства фокусировки в горизонтальной плоскости, связанного с отклонением плоского образца от фокуси-



Рис. 9.35. Инструментальные функции, вызывающие искажения профиля дифракционного пика и определяющиеся:

 G_1 — шириной щели счетчика; G_2 — профилем источника; G_3 — горизонтальной и G_4 — вертикальной расходимостью пучка; G_5 — проникновением излучения в глубь образца; G — суммарная инструментальная функция

рующей окружности. Чем больше горизонтальная расходимость первичного пучка, тем больше размывается пик в сторону малых углов д. Проникновение рентгеновских лучей внутрь образца также приводит к размытию пика и сдвигу центра тяжести в направлении малых углов д. Конечная ширина аналитической щели и источника излучения приводит к симметричному размытию дифракционного пика.

Действие различных факторов удобно исследовать, рассматривая трансформацию бесконечно узкого б-пика, подвергающегося действию инструментального искажающего фактора. При этом исходный пик превращается в инструментальную функцию, которая описывает характер и величину искажения в каждом случае. Вид инструментальных функций показан на рис. 9.35. Математически конечный искаженный дифракционный пик $h(\delta)$ можно описать посредством свертки функций, изображающей исходный профиль дифракционного пика $f(\delta)$, последовательно со всеми инструментальными функциями или с суммарной инструментальной функцией $G(\delta)$: $h(\delta) = \int f(\delta - x) G(x) dx$, где $\delta = \vartheta - \vartheta_m$ (ϑ_m — угол, соответствующий максимуму интенсивности).

Из приведенного выражения следует, во-первых, что центр тяжести конечной функции сдвинется на величину δ_{ch} , равную сумме сдвигов, вызванных каждой инструментальной функцией: $\delta_{ch} = \delta_{cf} + \delta_{cG_3} + \delta_{cG_4} + \delta_{cG_5}$, во-вторых, что размытие конечного профиля пика, характеризуемое дисперсией или квадратом стандартного отклонения, сложится из соответствующих величин для каждой инструментальной функции: $\sigma^2 = \sigma^2 + \sigma^2$

инструментальной функции: $\sigma_h^2 = \sigma_f^2 + \sigma_{G_1}^2 + \ldots + \sigma_{G_6}^2$. Выражения для σ_{G_n} и δ_{cG_n} приведены в табл. 9.2. Кроме того, в ней даны выражения для смещения дифракционного пика в результате неточной юстировки счетчика и плоскости образца.

Вследствие конечного времени зарядки и разрядки емкости в интегрирующей цепочке регистрация интенсиметром имеет инерцию, пропорциональную постоянной времени интенсиметра RC. В результате этого дифракционный пик смещается в сторону движения счетчика на величину $\delta_{c\eta} = RC\eta$, где η — угловая скорость вращения счетчика.

Высота дифракционного пика также уменьшается в зависимости от величины произведения *RC*_η.

Так, для $RC\eta \leq 4'(2\vartheta)$ уменьшение высоты пика не превосходит 8 %.

Выбор оптимальных режимов съемки. Светосила прибора (интегральная интенсивность пиков на рентгенограммах) пропорциональна яркости источника излучения *i*, его высоте H_f и ширине b_f , ширине и высоте щели счетчика b_c и H_c , размерам облучаемого образца, определяемым горизонтальной расходимостью первичного пучка γ и вертикальным размером освещенной части образца H_p (см. рис. 9.34, *б*): $I \approx i b_f b_c \gamma H_f H_c H_p$.

Для дифрактометра со щелями Соллера $I \approx i b_f b_c \gamma H \alpha^2$, где H — высота фокуса, образца и щели счетчика; α — угловая расходимость щелей Соллера.

Сравнивая эти выражения с выражениями в табл. 9.2, можно прийти к выводу, что уменьшение аберраций вызовет уменьшение светосилы. Находя минимум величины суммы всех аберраций при условии постоянства светосилы, получаем следующие оптимальные соотношения, которых следует придерживаться при выборе геометрии съемки:

 $H_{\rm p} \approx \gamma R_{\rm r}; \quad H_{\rm p} \approx H_{\rm c}/2; \quad H_{\rm c} \approx H_{f}; \quad b_{\rm c} \approx 2b_{f}.$

55 Таблица 9.2. Инструментальные исі 9 по Брэггу — Брентано	кажения дифракционного п	ика в дифрактометре с фокусировкой
Источники ошибок	Смещение центра тяжести б _с	Квадрат стандартного отклонения инструментальной функции о _б
Конечная ширина щели счетчика	0	$b_{c}^{2}/48R_{r}^{2}$
Конечная ширина проекции фокаль-	0	$(b_f/2, 36R_r)^3$
ного пятная труоки Плоская форма образца (у-горизон- тальная раскодимость падающего	γ² ctg ϑ/12	γ⁴ ctg² ϑ/180
иучка) Вертикальная расходимость первич- ного и дифрагированного пучков:	ç	
общий случай (без щелей Солле- ра)	$-\frac{H_{\rm p}^2}{24R_{\rm r}^2}\operatorname{ctg}\vartheta-(H_{\rm c}^2+$	$\frac{\operatorname{ctg}^2 \boldsymbol{\Phi}}{2880 R_f^4} \left[4 H_{\mathrm{p}}^4 + 5 H_{\mathrm{p}}^2 \left(H_f^2 + H_{\mathrm{c}}^2 \right) + \right.$
	$+H_f^2$) $\frac{\operatorname{ctg} 2\Phi}{48R_r^2}$	$+\frac{1,25}{\cos^4 \Phi}H_f^2 H_c^2 + 0,25 \ (1 \mp \mathrm{tg}^2 \Phi) \left(H_f^4 + H_c^4\right)$
две системы щелей Соллера с ма- пой расхолимостью α< (И.,(R.)	$- lpha^2$ (ctg $artheta +$ ctg 2 $artheta$)	$\frac{\alpha^4 \operatorname{ctg}^3 \Phi}{2880} \left[14 + 1,25 \sec^4 \Phi + 0,5 \ (1 \mp \operatorname{tg}^2 \Phi)^2 \right]$
Проникновение лучей в глуба образ-	$\sin 2\theta/4\mu R_{\rm r}$	$(\sin 2\Phi/4\mu R_r)^2$
ца («оесконечно толстыя» ооразец) Неточная установка нулевого поло-	$\Delta \Phi = const$	0
жения счетчика Смещение плоскости образца с оси гониометра на величину <i>s</i>	$s\cos \Phi/R_{ m F}$	o

Для дифрактометров с двумя системами щелей Соллера $\gamma \approx 0.84 \alpha$.

Отклонение от оптимальных соотношений ведет к резкому ухудшению рентгенограммы (рис. 9.36).



Рис. 9.36. Профили пика 1011 «кварца при постоянной интегральной интенсивности и различной геометрии съемки:

Позиция на рисунке	<i>Н</i> _р , мм	Н _с , мм	γ _{R_Γ, мм}	' _{max}	В, мин пика U'
а	4	8	4	1	5,0
б	8	8	2	0,76	6,0
в	4	4	8	0,66	7,7
г	16	8	1	0,53	8,3

В зависимости от решаемой задачи можно остановиться на том или ином уровне аберраций; при выполнении оптимальных соотношений этому уровню аберраций однозначно соответствует светосила.

Если необходимо работать с малыми искажениями, то лучше использовать дифрактометр со щелями Соллера.

При выборе режима записи дифракционной диаграммы также приходится принимать компромиссное решение. Мерой искажения профиля пиков служит произведение $RC\eta$. При желании повысить точность измерения интенсивности, увеличивая RC, при том же уровне искажений профиля пиков пеобходимо в той же пропорции уменьшить η — скорость съемки дифракционной диаграммы.

Для получения точных значений углов Вульфа — Брэгга и максимальной возможной светосилы дифрактометр должен быть тщательно отъюстирован и отрегулирован. Правильность работы дифрактометра проверяют периодической съемкой узкого интервала дифрактограммы эталонного поликристаллического образца (например, порошка а-кварца). При этом следует обращать внимание на интенсивность дифракционных пиков, их положение и относительный уровень фона.

Статистические флуктуации интенсивности вследствие флуктуаций числа отражающих кристаллитов в поликристаллическом образце. Интенсивность отражения от поликристаллического образца пропорциональна числу отражающих кристаллитов.

Из N_0 кристаллитов, содержащихся в объеме образца, в отражении участвуют $n_{hkl} = w_{hkl}N_0$, правильно ориентированных. Доля отражающих кристаллитов w_{hkl} определяется геометрией съемки, если в образце нет преимущественной ориентировки и все положения кристаллитов равновероятны. Число отражающих кристаллитов и интенсивность отражения при повторном приготовлении образца — величины случайные, подчиняющиеся распределению Пуассона. Среднее квадратичное отклонение от средней величины $\sigma = \sqrt{n_{hkl}}$; $\varepsilon = 1/\sqrt{n_{hkl}} = 1/\sqrt{w_{hkl}}N_0$.

Эффективный, т. е. принимающий участие в отражении, объем при съемке по Брэггу — Брентано определяется поперечным сечением первичного пучка s, падающего на образец, и эффективной толщиной, равной $1/\mu$, где μ — линейный коэффициент ослабления рентгеновского излучения в образце. Число кристаллитов со средним объемом v в эффективном объеме $N_0 = s/(V\mu)$.

На сфере нормалей нормали кристаллитов, находящихся в отражающем положении, занимают вытянутую полоску высотой $\Delta\beta$, определяемой высотами проекции фокуса H_f и аналитической щели H_c (рис. 9.37): $\Delta\beta = (H_f + H_c)/2R_r \sin \vartheta$ и шириной $\Delta \alpha$, определяемой шириной проекции фокуса bf, шириной аналитической щели b_c и углом мозаичности κ : $\Delta \alpha = (b_f + b_c)/2R_r + \kappa$.

Доля кристаллитов, находящихся в отражающем положении, определяется отношением площади полоски к площади сферы: $\omega_{hkl} = \Delta \alpha \cdot \Delta \beta \rho_{hkl} / 4\pi$, где p_{hkl} — фактор повторяемости для плоскостей {*hkl*}.

Подставив выражение для N_0 и w_{hkl} в формулу для є получим

$$\mathbf{e} = 2 \sqrt{\pi V \mu} / \sqrt{s p_{hkl} \Delta \alpha \Delta \beta} \,.$$

Из этого выражения видно, что ошибка может быть уменьшена путем измельчения кристаллитов. Для получения ошибки порядка процента оказывается пеобходимым иметь средние размеры кристаллитов порядка нескольких микронов. Та-

кое измельчение образпрактически 38-HOB труднительно. При вращении образца полоска на сфере нормалей преврашается в круг диаметром $\Delta \beta$, число отражающих кристалувеличивается литов приблизительно в $\Delta \beta /$ $/\Delta \alpha$ pas, r.e. примерно в 100 раз (Дв обычно равно нескольким градусам, Δα-нескольким минутам). Ошиб-



Рис. 9.37. К определению числа кристаллитов, участвующих в «отражении»

ка в измерении интенсивности уменьшается на порядок. При колебании образца число отражающих кристаллитов увеличивается в отношении α/Δα+1, где α — интервал колебаний. При интервале колебаний, равном

Таблица 9.3. Относительная средняя квадратичная ошибка, %, в измерении интенсивности при вращении образца, обусловленная флуктуациями числа отражающих кристаллитов

		Относ	ительная оц	инбка при р	азличных μ.	мм-1
Размер зерна, мкм	<i>V_{ср}, мкм³</i>	0,5 (органи- ческие соедине- ния)	2 (метал- лооргани- ческие соедине- ния)	10 (силикаты)	50 (Cu, Ni, TiO ₂ , CdSO4	200 (Ag, РЬО)
1 2 5 10 20 30 40 50 75 100	$1\\8\\125\\1000\\8000\\27000\\64000\\125000\\421875\\1000000$	0,01 0,04 0,12 0,33 0,60 0,93 1,30 2,38 3,68	0,02 0,08 0,24 0,66 1,20 1,85 2,60 4,75 7,35	0,02 0,05 0,18 0,52 1,48 2,68 4,13 5,8 10,6 16,4	0,04 0,10 0,41 1,18 3,3 6,0 9,3 13,0 23,8 36,8	0,07 0,21 0,82 2,36 6,6 12,0 18,5 26,0 47,5 73,5

нескольким градусам, дефокусировка несущественна, а ошибка также снижается почти на порядок. Благодаря описанным приемам средний размер кристаллитов в образце может быть равен 20—25 мкм (табл. 9.3).

Следует отметить, что зависимость флуктуаций в измерении интенсивности от среднего объема кристаллита является основой некоторых дифрактометрических методов определения размеров кристаллитов (Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин).

Дифрактометр с полупроводниковым детектором. Малая величина амплитудного разрешения полупроводникового детектора (см. гл. 5, п. 4), т. е. его способность разделять кванты с малым различием в энергии, позволяет получить хорошую степень монохроматизации регистрируемого излучения, практически без снижения интенсивности. Это возможно, если сигналы детектора попадают в одноканальный анализатор амплитуд импульсов, который регистрирует (пропускает) лишь импульсы, соответствующие квантам характеристического излучения.

Применение многоканального анализатора (обычно в сочетании с малой ЭВМ) позволяет получить дифракционную картину при неизменном угле падения первичного пучка на образец¹ с использованием источника со сплошным спектром.

Тогда уравнение дифракции $2 d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda$ можно переписать с учетом $hc/\lambda = E$ в виде:

$$d_{hkl} = \frac{hc}{2E\sin\vartheta} = \frac{6,199}{E\sin\vartheta} \,.$$

где *d_{hkl}*, А; *E* — кэВ.

Ясно, что запись интенсивности, зарегистрированной каждым каналом многоканального амплитудного анализатора при ϑ = const, соответствует обычной дифрактограмме, снятой на монохроматическом излучении, хотя по оси абсцисс меняется E, а не ϑ . Дело в том, что $E \sim 1/d_{hkl}$ (при ϑ = const) и sin $\vartheta \sim 1/d$ (при λ = const). Современные детекторы имеют такое амплитудное разрешение, что это позволяет разделить кванты с $\Delta E =$ =0,05-0,005 E, что соответствует дифрактограмме, снятой «по точкам» (при λ = const) с шагом около 0,5-0,1°

⁴ В этом случае целесообразно использовать фокусировку по Зееману—Болину и сильно расходящийся пучок.

(в 2 Ф). Этого, вероятно, недостаточно для анализа формы линии, но вполне хватает для фазового анализа, измерения интегральной интенсивности и, возможно, ширины линий.

Метод экспрессен, так как вся рентгенограмма получается за 10—15 с, что позволяет изучать кинетику фазовых превращений, изменения при деформации и т. п.

Особенно перспективно использование в качестве первичного пучка синхротронного излучения, дающего мощный пучок лучей «белого» спектра практически постоянной спектральной плотности.

Однако при интерпретации таких дифрактограмм следует иметь в виду существенно разную глубину проникновения в образец квантов различной энергии, а также флуоресцентное возбуждение характеристического рентгеновского излучения образца падающим излучением.

9.7. Индицирование рентгенограмм, снятых по методу порошка

Установление индексов всех линий на рентгенограмме поликристалла позволяет рассчитать размеры и форму элементарной ячейки. Задача индицирования существенно облегчается, если известен структурный тип анализируемого вещества или хотя бы его кристаллическая система. Однако в принципе по рентгенограмме поликристалла возможно определить и сингонию, к которой относится вещество, и индексы интерференции для всех линий. Как правило, при индицировании рентгенограммы неизвестного вещества желательно, чтобы на ней присутствовало не менее 20—40 линий во всем диапазоне углов дифракции, полученных при отражении K_{α} -излучения¹. Линии должны быть тонкими и не накладываться одна на другую, т. е. съемку следует вести от тонкого столбика в камере диаметром 86 или 114,6 мм.

Инбицирование рентгенограмм кристаллов кубической сингонии основано на том, что период решетки

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\vartheta_i} \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}.$$

¹ Рентгенограмму желательно снимать на фильтрованном или монохроматизированном излучении, чтобы избежать появления β-линий, затрудняющих расшифровку.

Для установления индексов интерференции каждой линии используем соотношение: $\sin^2 \vartheta_i / \sin^2 \theta_1 = (H_i^2 + K_i^2 + L_i^2) / (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) = Q_i.$

После того, как для всех α -линий рентгенограммы определены величины $\sin^2 \vartheta_i$, их значения делят на $\sin^2 \vartheta_1$ (линия под наименьшим углом ϑ).

Для того чтобы найти индексы всех линий, нужно правильно подобрать одну только сумму квадратов индексов линии. Тогда $H_i^2 + K_i^2 + L_i^2 = Q_i (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)$ должно быть целым числом (вернее, должно отличаться очень немного от целого числа, поскольку измерения и расчеты связаны с какими-то погрешностями).

Используя данные гл. 6 по вычислению структурных амплитуд, можно заранее найти возможные индексы *НКL* для кристаллов любого структурного типа кубической сингонии (т. е. для которых структурная амплитуда

Таблица 9.4. Индексы интерференции линий на рентгенограммах

Примитивная	О. ц. к.	Г. ц. к.	Тип алмаза	H ² +K ³ +L ⁸
$ \begin{array}{c} 100\\ 110\\ 111\\ 200\\ 210\\ 211\\ 220\\ 300, 221\\ 310\\ 311\\ 222 \end{array} $	$ \begin{array}{c} $			1 2 3 4 5 6 8 9 10 11 12

кубических кристаллов некоторых структурных типов (до $H^2 + K^2 + L^2 = 12$)

не обращается в нуль) и составить для них ряд отношений Q_i (табл. 9.4).

Таким образом, получив из рентгенограммы ряд отношений Q_i, можно определить тип решетки, индексы интерференции и период элементарной ячейки кристалла кубической системы.

Ряд
$$Q_i = (H_i^2 + K_i^2 + L_i^2) / (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)$$

Индицирование рентгенограмм кристаллов гексагональной или тетрагональной системы удобнее проводить графически. Дело в том, что для таких кристаллов $\sin \vartheta_i = \varphi(H, K, L; c/a, a)$. Например, для тетрагональной сингонии

$$\sin \vartheta_i = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2 \frac{a^2}{c^2}}$$

Поэтому ряд отношений $\sin^2 \vartheta_i / \sin^2 \vartheta_1$ не совпадает с рядом отношений целых чисел $(a/c \neq 1)$ и зависит не только от H, K, L, но и от периодов кристаллической решетки. В связи с этим индицирование веществ средних сингоний проще проводить графически.

Для индицирования рентгенограмм тетрагональных и гексагональных кристаллов с помощью графика используют то, что отношение межплоскостных расстояний d_i^2/d_1^2 в тетрагональной и гексагональной решетках является функцией одного только отношения c/a и что оно не зависит от периодов решетки a и c.

Отношение $\sin^2 \vartheta_1 / \sin^2 \vartheta_i$, соответствующее индексам $(H_1K_1L_1)$ и $(H_iK_iL_i)$, — обратная величина, оно также не зависит ни от *a*, ни от *c*. Так, для тетрагональной системы

$$\frac{\sin^2 \vartheta_i}{\sin^2 \vartheta_1} = \frac{(\lambda/2d_i)^2}{(\lambda/2d_1)^2} = \frac{d_i^2}{d_1^2} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2 \frac{a^2}{c^2}}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2 \frac{a^2}{c^2}}.$$

Если прологарифмировать отношение d_i^2/d_1^2 , то получим:

$$\lg d_i^2 - \lg d_1^2 = \lg \left(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2 \frac{a^2}{c^2} \right) - \log \left(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2 \frac{a^2}{c^2} \right).$$

То обстоятельство, что разность логарифмов любой пары межплоскостных расстояний в кристалле средней сингонии зависит лишь от отношения с/а и не зависит

от периодов решетки *а* и *с*, использовано Бьернстремом при построении наиболее распространенных в настоящее время графиков для индицирования рентгенограмм поликристаллов средних сингоний. На этих графиках по оси абсцисс отложена сумма (рис. 9.38)



$$\lg d^2 + \lg (1/a^2 + 1/c^2) = p$$



264

Легко показать, что для тетрагональных кристаллов $p = -\lg^{r} \left[H^{2} + K^{2} - (H^{2} + K^{2} - L^{2}) \frac{r}{c^{2}/a^{2} + 1} \right]$ (рис. 9.38, 6), а для гексагональных

i

 $p = - \lg \left\{ \frac{4}{3} \left(\frac{H^2 + K^2 + HK}{H^2 + HK} \right) \left[\frac{4}{3} \left(\frac{H^2 + K^2 + HK}{H^2 + HK} \right) + \frac{L^2}{c^2/a^2 + 1} \right\}, \text{ (рис. 9. 38, a).}$



ксагональной (а) и тетрагональной (б) сингоний

Кривая для заданной тройки индексов (*HKL*) изображает в графиках Бьернстрема функцию, зависящую только от отношения *c/a* которое и отложено в логарифмическом масштабе по оси ординат.

Для работы с графиками Бьернстрема следует найти по рентгенограмме значения d_{HKL} и нанести эти значения на ребро линейки из картона или плотной бумаги, использовав приложенную к графикам логарифмическую масштабную шкалу. Линейку накладывают на график так, чтобы ее кромка с нанесенными штрихами совпала с верхней горизонталью графика, а отметка, отвечающая наибольшему значению d_{KHL} , — с кривой для линии (001), и плавно перемещают вниз параллельно самой себе, сохраняя совпадение этой отметки с указанной кривой. Если удается добиться того, чтобы отметки на линейке легли одновременно на линии графика, то задача решена: индексы указаны в конце каждой кривой графика, а отношение c/a находят на оси ординат.

Если невозможно добиться совпадения отметок на линейке с индицированными кривыми так, чтобы первая отметка лежала на кривой (001), то нужно попробовать сделать это, перемещая первую отметку по (002), (003) и т. д.

Если и эти операции не приведут к желаемому совпадению, нужно провести аналогичную процедуру, наложив линейку кромкой на нижнюю горизонталь и совмещая отметку для первой линии рентгенограммы с кривыми для линий (100), (110) и т. д.

Проиндицировав рентгенограмму с помощью номограмм, можно определить постоянные решетки a и c и их отношение c/a аналитически (значение c/a, полученное непосредственно из графиков, очень неточно). Следует отметить, что, в то время как при расшифровке рентгенограмм кубических кристаллов единственную постоянную a можно определить по одной только линии на рентгенограмме, для тетрагональных и гексагональных кристаллов нужно для нахождения a и c сопоставить между собой результаты измерений межплоскостных расстояний d_{HKL} (или $\sin \vartheta_i$) по крайней мере пары линий.

Индицирование рентгенограмм кристаллов низших сингоний проводят методом Липсона (ромбическая система) или методом Ито, использующим приведение Б. Н. Делоне.

Суть метода Ито состоит в том, что любую порошковую рентгенограмму можно рассматривать в предположении триклинной системы. Когда истинная симметрия вещества выше триклинной, можно найти соответствующие соотношения путем преобразования осей, основанного на способе приведения Делоне.

Любые три некомпланарных вектора определяют возможную ячейку. Такими векторами могут быть нормали к трем отражающим плоскостям, не принадлежащим одной зоне. Следовательно, любые три линии на рентгенограмме определяют такую элементарную ячейку. Чаще всего эта ячейка не будет отвечать симметрии решетки, но по ней нетрудно определить истинную элементарную ячейку. Чтобы найти возможную ячейку, припишем первым трем линиям рентгенограммы индексы 100, 010 и 001 и найдем по ним значения векторов обратной решетки $\overline{a^*}$, $\overline{b^*}$, $\overline{c^*}$ ячейки из выражения для триклинной системы (см. раздел I):

$$|g_{HKL}|^2 = 1/d_{HKL}^2 = H^2 a^{*2} + K^2 b^{*2} + L^2 c^{*2} + 2KLb^* c^* \cos \alpha^* + \frac{1}{2} k_{LL} c^* + \frac{1}{$$

 $+ 2HLa^* c^* \cos \beta^* + 2HKa^* b^* \cos \gamma^*$.

Углы a^* , β^* и γ^* можно определить, если нанести на какую-либо прямую (в масштабе) значения $1/d^2$ для всех линий (построить штрих-рентгенограмму). Для линии 101 при $\beta^*=90^\circ 1/d^2=a^{*2}+b^{*2}$. Отметим ее положение на штрих-рентгенограмме пунктиром. Так как в общем случае $\beta^*\neq 90^\circ$, то на этом месте линии не будет, а симметрично пунктиру должны располагаться линии 101 и 101, так как

 $1/d_{101}^2 = a^{*2} + c^{*2} + 2a^* c^* \cos \beta^*; \quad 1/d_{101}^2 = a^{*2} + c^* \cos \beta^*;$

 $+ c^{*2} - 2a^* c^* \cos \beta^*$,

отсюда соз $\beta^* = (1/d_{101}^2 - 1/d_{10\overline{1}}^2)/4a^*c^*$.

Аналогично по линиям 110 и 110 находят угол γ*, а по линиям 011 и 011 — угол α*.

Когда эти углы определены, то проводят индицирование остальных линий с использованием параметров возможной ячейки. При индицировании величины *a*, *b*, *c* и *a*, *β*, *γ* могут слегка варьироваться для получения лучшего совпадения.

Возможно, что одна из линий какой-либо пары типа 101—101 отсутствует из-за равенства нулю структурного фактора интенсивности. Тогда надо сделать попытку найти другую пару, например 102 и 102 или 201 и 201 и т. д. Но может также случиться, что первые три нормали не все некомпланарны или не все три линии являются отражениями первого порядка, а имеют кратные индексы типа H00 и 0K0, или 00L. Все эти возможности следует проверить, если первая попытка индицирования не удалась.

После успешного индицирования найденные значения *a*, *b*, *c* и α , β , γ изменяют с помощью приведения Делоне с тем, чтобы привести ячейку к элементарной. Суть приведения Делоне заключается в следующем. Введем вектор $\vec{d} = -(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$ и вычислим скалярные произведения $s_{12} = a\vec{b}$; $s_{13} = a\vec{c}$; $s_{14} = a\vec{d}$; $s_{23} = \vec{b}\vec{c}$; $s_{24} = \vec{b}\vec{d}$; $s_{34} = c\vec{d}$. Представим эти преобразования в виде четырехсторонника Делоне (рис. 9.39, *a*)¹. Если один или несколько скаляров положительны,

¹ Четырехсторонник Делоне — правильный тетраэдр, в вершине *l* которого помещают один из векторов, дающих наибольшее значение скалярного произведения *s*_{ij}.

четырехсторонник не является приведенным, но может быть приведен следующим преобразованием (допустим, что s₁₂ имеет наибольшее положительное значение):

 $\overline{a}_1 = -\overline{a}; \quad \overline{b}_1 = \overline{b}; \quad \overline{c}_1 = \overline{c} + \overline{a} \text{ m } \overline{d}_1 = \overline{d} + \overline{a}.$

Тогда сумма квадратов новых однородных осевых векторов меньше старой на 2*аb*; результат этого преобразования изображен на рис. 9.39, *б*.



Рис. 9.39. Схема приведения Делоне

a — исходный четыр
ехсторонник; 6 — четырехсторонник после первого приведения

Вычислим теперь новые значения скаляров s_{ij} . Преобразование повторяют до тех пор, пока хотя бы один скаляр остается положительным ¹.

По виду (соотношения между *s*_{ij}) приведенного четырехсторонника можно определить кристаллическую систему и тип ячейки Браве анализируемого вещества (см. приложение 12).

По окончании приведения, переобозначив вершины полученного четырехсторонника в соответствии с приложением 12, можно найти периоды элементарной ячейки, используя формулы, данные в приложении 13. Следует всегда учитывать, что значения s_{ij} могут не быть точно равными 0 или друг другу из-за экспериментальных ошибок в измерении d_{HKL} . Однако различия могут оказаться действительными, и в этом случае решетка имеет только псевдосимметрию, указываемую соответствующим четырехсторонником. Возникающую неопределенность можно устранить, уточняя периоды элементарной ячейки.

В связи с тем, что индицирование по методу Ито трудоемко даже в случае использования ЭВМ, индицирование дебаеграммы вещества неизвестной сингонии проводят последовательно, предполагая, что вещество принадлежит к кубической, средним и затем низшим сингониям.

¹ При вычислении скаляров следует учитывать, что периоды и осевые углы определены с какой-то погрешностью, поэтому малые значения *s_{ij}* могут приравниваться нулю.

9.8. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки

Период кристаллической решетки вещества — важная его характеристика. Он зависит от температуры, от концентрации примесей, напряжений, возникающих при упругой деформации. Измеряя с большой точностью периоды решетки при постоянной температуре, можно определить содержание растворенного элемента в твердом растворе, структурный тип последнего, измерить упругие напряжения в материале.

гие напряжения в материале. Сопоставляя периоды решетки одного и того же вещества, измеренные при разных температурах, находят коэффициенты термического расширения. Это особенно важно для поликристаллических веществ, расширение которых по разным кристаллографическим направлениям различно, а дилатометрические измерения на поликристаллах дают в этих случаях некоторые усредненные значения коэффициентов расширения и не позволяют выявить анизотропию этого свойства.

По периодам решетки кристаллов, закаленных с высоких температур, можно оценить концентрацию вакансий при температуре нагрева под закалку. Анализируя изменение периодов пересыщенного твердого раствора при его распаде, можно установить закономерности кинетики этого процесса, вызывающего существенные изменения свойств сплава.

Приведенный далеко не полный перечень задач, которые можно решать путем точных измерений периодов решетки, показывает, насколько важна эта область прикладного рентгеноструктурного анализа. Не случайно поэтому методике прецизионного определения периодов уделяется большое внимание.

Как и всякие измерения, определение периодов решетки сопряжено с некоторыми погрешностями. В конечном счете все источники погрешностей приводят к неточному измерению вульф-брэгговского угла θ. Запишем формулу Вульфа—Брэгга в следующем виде: $\lambda/2 d_{HKL} = \sin \vartheta$.

Очевидно, малое изменение правой части равенства, вызванное неточностью измерения угла ϑ , приведет к изменению левой части: $\Delta(\lambda/2d) = \Delta(\sin \vartheta)$, и так как $\Delta\lambda = 0$, то $-\lambda\Delta d/2d^2 = \cos \vartheta \Delta \vartheta$. Поэтому $\Delta d/d = -2 d\cos \vartheta \Delta \vartheta/\lambda = -\operatorname{ctg} \vartheta \Delta \vartheta$. Из уравнения следует прежде всего, что относительная погрешность в определении межплоскостного расстояния $\Delta d/d$ пропорциональна абсолютной погрешности $\Delta \vartheta$ в измерении вульф-брэгговского угла. Кроме того, при одной и той же погрешности $\Delta \vartheta$ погрешность $\Delta d/d$ тем меньше, чем больше угол ϑ для рефлекса, по которому проводится измерение, и стремится к нулю при $\vartheta \rightarrow 90^{\circ}$.

Хотя условие независимости $\Delta \vartheta$ от угла ϑ справедливо в какой-то мере лишь для случайных погрешностей, а систематические погрешности ему, бесспорно, не удовлетворяют, все же по первым линиям рентгенограммы межплоскостные расстояния определяются значительно менее надежно, чем по линиям, лежащим в «прецизионной» области углов ϑ .

Определение периодов по рентгенограммам. Из-за зависимости погрешности Δd от угла дифракции ϑ нет смысла находить среднеарифметическое значение периода по всем зарегистрированным линиям рентгенограммы. Однако отсюда не следует, что информация, полученная в результате измерений большого числа линий, в том числе таких, которые лежат вне прецизионной области углов ϑ , не может быть использована для повышения точности определения периода решетки по сравнению с той, которую удается достичь путем измерения угла ϑ для одной только самой последней линии рентгенограммы.

Как следует из уравнения $|\Delta d/d| = \operatorname{ctg} \vartheta \Delta \vartheta$, с увеличением угла ϑ уменьшается влияние не только случайных, но и систематических ошибок.

Если бы была известна экстраполяционная функция типа $(\Delta d/d)_{cucr} = k \phi(\vartheta)$, то экстраполяция к углу $\vartheta = 90^{\circ}$ дала бы значение периода решетки с минимальной ошибкой (для изучаемого образца и данной аппаратуры).

Источники систематических ошибок при определении межплоскостных расстояний разнообразны. К таким ошибкам при фотографической регистрации лучей относятся следующие: 1) связанные с преломлением лучей $\Delta d_{\rm np}$; 2) вызванные сжатием пленки при просушивании после фотообработки Δd_{Φ} ; 3) вызванные неточным измерением радиуса A камеры, Δd_A ; 4) вызванные поглощением лучей в образце (абсорбцией) $\Delta d_{\rm aбc}$; 5) обусловленные неточной установкой (эксцентриситетом) образца Δd_э; 6) связанные с расходимостью первичного пучка лучей Δd_p.

Хотя все они (кроме погрешности, вызванной преломлением лучей) уменьшаются с увеличением угла ϑ , стремясь к нулю при $\vartheta \rightarrow 90^\circ$, количественные закономерности, которые связывают их с углом ϑ , различны. Следовательно, спрямляющую функцию можно найти путем

подбора или выделив те составляющие систематической ошибки, которые вносят в нее наибольший вклад, установив необходимые зависимости аналитически и проверив результаты на опыте.

Тэйлор и Синклер и независимо от них Нельсон и Райли показали, что наилучшие результаты для Ф≥30° дает



Рис. 9.40. Определение периода решетки фазы $Cu_{0}Al_{4}$ с помощью функции 0,5($\cos^{2}\theta$ //sin θ + $\cos^{2}\theta$ / θ) ...

применение экстраполяционной функции $\varphi(\vartheta) = -1/2(\cos^2 \vartheta/\sin \vartheta + \cos^2 \vartheta/\vartheta)$. Пример определения периода решетки с помощью этой функции показан на рис. 9.40. Для линий с углами $\vartheta > 60^\circ$ хорошие результаты получаются при использовании $\varphi(\vartheta) = k\cos^2 \vartheta$.

При исследовании кристаллических веществ, относящихся к средним сингониям (тетрагональной, гексагональной, ромбоэдрической) задача осложняется в связи с необходимостью определить два периода (a и c). Из всех отражений для построения экстраполяционных графиков в этом случае следует отбирать те, для которых межплоскостное расстояние зависит только от периода a — с индексами типа (*HKO*) или для которых (00*L*).

По найденным значениям *d* нужно построить две прямые: одну для периода *a*, другую — для *c*.

Если ячейка исследуемого вещества невелика, то может случиться, что ни на одном излучении не удастся получить линии в прецизионной области по крайней мере для определения одного из периодов (например, с). В этом случае можно использовать линии, у которых индекс L намного больше, чем H и K, так что период а мало влияет на межплоскостное расстояние, или линии, у которых индексы *H* и *K* намного больше *L* (для определения периода *a*).

Периоды решетки веществ с малыми элементарными ячейками удобно определять методом экстраполяции, применяя жесткое излучение (например, трубки с молибденовым анодом). К сожалению, этот прием можно использовать лишь при исследовании веществ с высокими значениями произведения $A\vartheta$ (A — атомный вес, ϑ — характеристическая температура), так как при произведении $A\vartheta < 25\,000$ из-за малого значения температурного множителя при межплоскостных расстояниях в 0,35— 0,5 Å уже при комнатной температуре интерференционные линии оказываются чрезмерно слабыми.

Если точность определения периода решетки не превосходит $2 \cdot 10^{-4}$ Å, то поправкой на преломление рентгеновских лучей в образце можно пренебречь. Если же случайная ошибка меньше этой величины, то полученные значения $a_{3\text{кст}}$ надо исправить на преломление по формуле $a_{70\text{чн}} = a_{3\text{кст}} + \Delta a_{\text{пр}}$.

Влияние преломления лучей таково. Как следует из общей теории интерференции, в уравнение Вульфа — Брэгга должна входить длина волны лучей, распространяющихся внутри исследуемого вещества, а не в вакууме или воздухе; вместе с тем именно последняя фигурирует в таблицах и используется при расчетах. Формулу Вульфа — Брэгга с учетом преломления следует написать так: $2vd\sin\vartheta = n\lambda$, откуда $d = n\lambda/2v\sin\vartheta = d_0/v$, где d_0 — межплоскостное расстояние, определенное без учета преломления. Поэтому $\Delta d_{np} = d - d_0 = d_0 (1-v)/v \simeq_0 (1-v)$. Отсюда $\Delta a_{np} = a_{\text{экст}} (1-v)$. Эта погрешность не зависит от ϑ и поэтому не устраняется экстраполяцией.

Ниже приведено несколько характерных значений $\Delta a_{\rm mp}$, Å:

Элемент	Mo <i>K</i> α	Cu K _a	Элемент	Mo <i>Κ</i> α	Cu Ka
Si	$1 \cdot 10 - 5$	4•105	Mo	$2 \cdot 10^{-5}$	9.10-5
Ni	$2 \cdot 10 - 5$	9•105	W	$3 \cdot 10^{-5}$	15.10-5

В тех случаях, когда линии образца размыты (дисперсные кристаллиты, неоднородность состава, высокая плотность дислокаций), получить значение периодов с высокой точностью невозможно. Тогда более точные результаты дает съемка на дифрактометре.

Определение периодов решетки по дифрактограммам

Основное преимущество дифрактометрической регистрации при определении периодов — возможность построить профиль распределения интенсивности линии по углу Ф. Обычно профиль строят методом шагового сканирования с набором в каждой точке не менее 1000 квантов.

Рис. 9.41. К вычислению абсциссы центра тяжести профиля дифракционной линии



Более точно величину межплоскостного расстояния можно найти по положению абсциссы центра тяжести пика Фс (рис. 9.411), которая определяется по формуле $\vartheta_c = \sum I(\vartheta_i) \vartheta_i / \sum I(\vartheta_i)$. За начало отсчета угла ϑ обычно принимают ϑ_1 — угол, где линия переходит в фон (интен-сивность в этой точке составляет менее 1 % от максимальной). В этом случае для определения d_{нкL} используют длину волны, соответствующую центру тяжести спектрального распределения $\lambda_c \approx (2\lambda K_{\alpha_s} + \lambda K_{\alpha_s})/3$. Использование центра тяжести пика позволяет аналитически учесть влияние инструментальных аберраций лифрактометра на положение линий (см. табл. 9.2), однако и при дифрактометрическом анализе применение экстрафункций позволяет повысить поляционных точность определения периода (например, $\varphi(\vartheta) = k\cos^2 \vartheta$). При проведении экстраполяции следует учитывать, что, кроме поправки на преломление, к экстраполированному значению периода необходимо добавить неэкстраполируемую поправку на вертикальную расходимость $\Delta a_{\rm B}$. Таким образом, при дифрактометрическом определении пе $a_{\text{точн}} = a_{\text{экст}} + \Delta a_{\text{в}} + \Delta a_{\text{пр}}$, где $\Delta a_{\text{в}} =$ риода решетки $= a_{\text{\tiny \partial \text{KCT}}} (H_f^2 + H_c^2) / 96 R_r^2$ (если не применяются щели Соллера) и $\Delta a_{\rm B} = a_{
m экст} \alpha^2/48$ (если используют две щели Соллера с расходимостью α, рад).

¹ Если линии на дифрактограмме не размыты, и дублет $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ хорошо разрешается, то определяют максимум интенсивности, соответствующий λ_{α_1} .

Таким методом Д. М. Хейкер с сотрудниками определили период решетки чистого Si: $a = (5,43053\pm0,00005)$ Å. Табличное значение a = 5,43054 Å совпадает с найденным в пределах случайной погрешности эксперимента.

При прецизионном определении периода решетки обязательно следует термостатировать образец или учитывать влияние термического расширения, так как достигаемая даже на стандартной аппаратуре точность часто выше, чем изменение периода при колебании температуры образца в процессе съемки на 1—2°.

В. В. Куколь предложил метод определения углового положения центра тяжести линии по части профиля. Метод пригоден для анализа слабых и размытых линий и дает точность в определении угла ϑ_c около 6'.

Прецизионный метод определения периодов решетки применительно к весьма совершенным кристаллам был развит В. Бондом (1960 г.). Метод основан на точном (до $5 \cdot 10^{-4}$ град) измерении угла поворота кристалла вокруг оси гониометра из отражающего положения по одну сторону падающего пучка лучей к отражающему положению по другую сторону пучка (угол 2 ϑ). В этом случае счетчик с широкой щелью используют только для детектирования момента достижения максимума интенсивности при повороте образца. Точность измерения периода решетки около 2 $\cdot 10^{-5}$ Å.

Задания к гл. 9

1. Как изменится вид лауэграммы при увеличении напряжения на рентгеновской трубке? Тока?

2*. Лауэграмма алюминия (a=4,05 Å) получена при U=50 кВ (расстояние образец — пленка 40,5 м). Рефлекс от плоскости (113) находится на расстоянии $l_1=11,8$ мм, а от плоскости (211) — на расстоянии $l_2=17$ мм от следа первичного пучка. Определить, какие наблюдаются порядки отражения и до какой величины надо снизить напряжение, чтобы один из рефлексов исчез.

3. Изобразить схему рентгенограммы вращения от кристалла никеля, если ось вращения [001]. Излучение CuK_{α} , диаметр камеры 86 мм, высота кассеты с пленкой 120 мм, концы пленки сходятся у тубуса.

4*. Снимается рентгенограмма по методу вращения так, что вдоль пучка и параллельно оси вращения находятся оси четвертого порядка. Определить, сколько (минимально) и при каких установках (осях вращения) надо снять рентгенограмм для определения типа решетки Бравэ.

5*. Какое направление кристалла тетрагональной сингонии на-

до установить по оси вращения, чтобы по одной рентгенограмме определить *a*, *c* и тип решетки Бравэ?

6. Какой из способов расчета рентгенограммы, снятой по методу Косселя, позволяет определить период с погрешностью, равной точности знания длины волны? Объяснить, почему. Надо ли в этом случае вносить поправку на преломление?

7. Почему стандартный диаметр дебаевской камеры выбран равным 57,3 мм?

8. Рассчитать расстояние от образца до пленки при обратной съемке шлифа меди на CuK_{α} -излучении, необходимое для получения кольца 331 радиусом 30 мм.

9. При съемке дебаеграммы кубического кристалла в FeK_{α} -излучении получены следующие значения углов дифракции (в градусах) и относительных интенсивностей линий: 28,6(1); 42,6(0,30); 56,05(0,7); 72,35(0,1). Найти тип решетки Бравэ и период решетки.

10. При съемке дебаеграммы кристалла гексагональной системы получены следующие значения углов дифракции линий (в градусах): 16,15; 17,15; 18,3; 23,9; 28,8; 31,6; 35,1; 45,5. Найти значе-

ния периодов a и c с точностью 0,01 Å, если излучение CuK_a .

 Объяснить, почему при съемке дифрактограмм с плоских образцов их следует вращать в собственной плоскости (~60 об/мин).

12*. Определить статистическую ошибку счета при регистрации интенсивности на дифрактометре:

а) «по точкам» методом τ =const (N_1 =10⁴ имп, N_2 =10⁵ имп); б) «на запись» при RC=2с и RC=8 с (n_1 =100 имп/с, n_2 =

= 1000 имп/с).
 13. Подобрать излучение, наиболее подходящее для точного определения периода решетки алюминия, никеля, α-железа и ниобия.

14*. Дебаеграмма вольфрама получена на излучении CoK_α в камере диаметром 114 мм. Ниже приведены значения углов дифракции восьми линий. Используя экстраполяционную функцию Нельсо-

на—Райли, найдите уточненное значение периода (а_w≈3,16 Å):

Номер линии v, град $\lambda_{\rm K}$	$1 \\ 53,008 \\ \alpha_1$	$\begin{array}{c}2\\53,242\\\alpha_2\end{array}$	3 54,817 β	4 63,343 α ₁
Номер линии	$\begin{array}{c}5\\63,602\\\alpha_2\end{array}$	6	7	8
v, град		73,348	78,232	78,847
λ _к		β	α ₁	α ₂

Глава 10

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА

Индицирование рентгенограмм так же, как и определение периодов кристаллической решетки, является начальным этапом установления атомной структуры кристаллов, т. е. нахождения взаимного расположения ато-

ячейке. Такая задача возникает тогда, когда MOB в исследователь имеет дело с новым соединением или с новой кристаллической модификацией уже известного вещества. Однако в практике материаловедения часто достаточно знать, какие фазы и в каком количестве присутствуют в анализируемых образцах известного химического состава после различного вида обработок. Подобного типа задачи решаются методами рентгеновского фазового анализа. Наконец, возможны случаи, когда тип кристаллической структуры известной фазы несколько изменяется в процессе обработки (например, появление тетрагональных или ромбических искажений при легировании фазы с кубической структурой).

Хотя перечисленные задачи, на первый взгляд, совершенно различны, все их объединяет необходимость идентификации линий рентгенограммы с линиями известных фаз, возможных в данном сплаве, или с линиями теоретически рассчитанной рентгенограммы, исходя из предполагаемой кристаллической структуры неизвестной фазы.

10.1. Качественный фазовый анализ

Определение фазового состава образца является наиболее распространенной и сравнительно легко решаемой задачей рентгеноструктурного анализа. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку, а значит, характеризуется и определенным набором межплоскостных расстояний. Поэтому для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении ее кристаллической структуры, а достаточно, рассчитав рентгенограмму или дифрактограмму, снятую по методу поликристалла (порошка), сравнить полученный ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями. Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d/n и относительной интенсивности линий позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу.

Сравнение с табличными результатами начинают с наиболее интенсивных линий. Если три-четыре наиболее интенсивных линии предполагаемой фазы отсутствуют, то полученные значения *d/n* следует сравнивать с табличными для другой фазы.

Таблица 10.1. Пример карточки из картотеки ASTM

,

q	3,46	2,70	1,85	4,78	Ti.O.		
1//1	100	100	100	60	Titanium Oxide (A	nosovite)	
Rad. CuK a λ Cut off 1/11 Vi	1.5418 Filter isual estimate	Ni Dia. 86.0 e			ď, Å	III	l¥ų
Kel. Zdanov (901 (1952) al	and Rusakov, nd Min. Ass.	Doklad Akad 11 415536	. Nauk SSSR (1952)	82	4,78 3,46 2,70 2,42	860 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80 80	020 110 023 130
Sys. Orthorho ao 3.754 bo 9.4 a c Ref. Ibid.	mbic S. G. D. 174 c ₀ 9.734 έ γ	$\begin{array}{c} {}^{17}_{24} - \text{Cmcm} \\ {}^{24}_{24} - \text{Cmcm} \\ {}^{2396}_{24} C 1.027 \\ {}^{24}_{2x} 4. \end{array}$	29		3,37 2,117 1,85 1,85	68888	040 024 042 043 200
sα noβ 2V D 4.19 Ref. Ibid.	εγ mp Color	Sign			1,81 1,73 1,65 1,62	66664 86666	025 134 006
Synthetic mat	terial and fr	om Ti-rich bla	ist furnace S	lags	1,58 1,54 1,49 1,42	ଽୖଽଛଽଛ	

Межплоскостные расстояния для различных неорганических фаз имеются в ряде справочников (например, справочники Л. И. Миркина издания 1961 и 1979 гг., приложение к лабораторному практикуму С. С. Горелика, Л. Н. Расторгуева и Ю. А. Скакова). Наиболее полный и постоянно обновляемый определитель фаз — картотека ASTM (Американское общество испытаний материалов¹)? В табл. 10.1 показана одна из карточек этой картотеки. На карточке указываются химическая формула соединения, а также пространственная группа, периоды элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и индексы дифракционных линий. Приведен полный перечень линий данного вещества и их относительные интенсивности, а также условия съемки рентгенограммы. Могут быть включены также такие физические характеристики, как плотность, цвет, оптические свойства. верхней части карточки указаны d/n трех самых сильных линий и их относительные интенсивности, а также линия с наибольшим межплоскостным расстоянием. Обязательно указывается цитируемый литературный источник.

Картотека ASTM имеет несколько ключей. В алфавитном ключе по алфавиту перечислены все вещества, имеющиеся в картотеке (отдельно органические и неорганические), номер соответствующей карточки и три наиболее сильные линии. Этим ключом целесообразно пользоваться, если можно предположить фазовый состав образца. В другом ключевсе имеющиеся вещества перечислены в порядке убывания межплоскостных расстояний трех наиболее интенсивных линий, которые разбиты на группы и подгруппы по величине d/n вторых и третих линий. Этот ключ позволит отыскать нужные карточки, даже если предполагаемый фазовый состав образца не известен. Наконец, имеется ключ Финка, в котором приводятся данные по восьми наиболее интенсивным линиям каждой фазы. Относительные интенсивности не приводятся. Каждое вещество записано в восьми различных местах указателя. В первой записи d/n расположены в порядке убывания, а в других семи- в порядке циклической перестановки. Как и в предыдущем ключе, coвокупности значений разбиты на группы и подгруппы. Группа Финка определяется по величине межплоскост-

¹ ASTM Diffraction Data File, ASTH, Philadelphia, 1969 и Inorganic Index to the Powder Diffraction File, ASTM, Philadelphia, 1969.

ного расстояния, указанного первым в ряду. Идентификацию фазы ведут по наибольшему значению d/n на рентгенограмме, которое определяет группу Финка.

К сожалению, справочные таблицы не содержат данных о наборе межплоскостных расстояний фазы (твердого раствора) с широкой областью гомогенности. В этом случае для идентификации фазы следует, проиндицировав рентгенограмму, найти периоды решетки и сопоставить их с табличными для фазы с граничными концентрациями. Данные об интервалах изменения периодов решетки в области гомогенности можно найти в справочниках.

Если в анализируемом образце присутствуют не-сколько фаз, то рентгенограмма является результатом наложения дифракционных картин от всех этих фаз, причем интенсивность линий каждой фазы зависит от ее объемной доли. В таком случае пользование таблицами наталкивается на принципиальные трудности, поскольку наиболее сильные линии рентгенограммы могут принадлежать разным фазам, и возникает необходимость проверки большого числа их возможных комбинаций¹. В этих случаях знание химического состава образца и его металлографический анализ существенно облегчают задачу идентификации, так как позволяют узнать, сколько основных фаз есть в пробе, и быстро сделать выбор между подходящими вариантами. Комплексное применение методов необходимо как для ускорения фазового анали-за, так и для однозначности его. Дело в том, что, напри-мер, рентгенограммы алюминия и фтористого лития, β-Со и никеля практически одинаковы, а многие сплавы с заметно различающимся составом также дают одинаковые рентгенограммы, что связано с существованием

твердых растворов с большой областью с существованнем твердых растворов с большой областью гомогенности. Важным вопросом является чувствительность качестственного фазового анализа, т. е. минимальное количество фазы, которое можно определить в многофазных композициях. Ясно, что чувствительность определяется соотношением интенсивности наиболее сильной линии на рентгенограмме фазы и интенсивности фона.

¹ Существует и разрабатывается ряд программ для проведения фазового анализа с помощью ЭВМ. В СССР «банк» подобных программ имеется, например, в НПО «Буревестник» (Ленинград), где он используется для создания математического обеспечения дифрактометров, управляемых ЭВМ.

Приведем ряд конкретных примеров чувствительности фазового анализа по рентгенограммам, снятым в обычных условиях.

1. Смесь вольфрама (о. ц. к. решетка) с карбидом вольфрама W₂C (гексагональная решетка). Вольфрам, линин которого имеют высокий фактор повторяемости (до 48), можно обнаружить при содержании 0,1—0,2 %; линии карбида W₂C с меньшими значениями фактора повторяемости (не более 24) заметны лишь тогда, когда карбида в смеси не меньше 0,3—0,5 %.

 Смесь вольфрама и меди (механическая). Тяжелый вольфрам (z=74) дает заметные линии при содержании 0,1%, более легкая медь (z=29) — при содержании 1%.
 В стали можно обнаружить не меньше 10% цемен-

3. В стали можно обнаружить не меньше 10 % цементита (ромбическая решетка, очень низкий фактор повторяемости).

4. В меди заметны 0,5 % закиси меди Cu₂O с кубической решеткой; окись же CuO с моноклинной решеткой дает заметные линии при содержании, в десять раз большем.

Если линии определяемой фазы размыты (при наличии микродеформаций, при чрезмерно малой величине зерна или если определяемая фаза представляет собой неравновесный твердый раствор), чувствительность ка-чественного фазового анализа резко понижается. Так, соединение CuAl₂, 2—3 % которого можно легко обнаружить в отожженном металле, незаметно из-за высокой дисперсности в отпущенном при 250 °C сплаве, содержащем 5—6 % этого соединения; карбид низкоотпущенной стали (є-карбид), гексагональная решетка которого характеризуется более высокими значениями множителя повторяемости, чем ромбическая решетка цементита, изза крайне высокой дисперсности не выявляется на обычных дебаеграммах даже при содержании 10 %; кобальт, 1 % которого дает заметные линии на рентгенограмме механической смеси с карбидом вольфрама, не дает никаких линий при 10 %-ном содержании в твердом сплаве, так как кобальтовая фаза представляет собой неравновесный твердый раствор.

Для уменьшения фона, вызванного сплошным спектром, испускаемым рентгеновской трубкой, следует выбирать рабочее напряжение $U=3\div 4U_0$ (U_0 — потенциал возбуждения характеристического излучения материала анода).

При проведении фазового анализа желательно применение селективно поглощающих фильтров. Кроме ослабления сплошного спектра, фильтр позволяет избавиться от β-линий, которые существенно затрудняют идентификацию фаз в многофазных композициях.

Наличие «точечных» линий снижает достоверность определений. Крупнокристаллические образцы следует во время съемки вращать, чтобы увеличить количество вещества, участвующего в создании рентгеновской картины. Однако, если крупнозерниста лишь одна из фаз, ее линии можно сразу выделить, сопоставив рентгенограммы, снятые с вращением и без вращения образца.

Наибольший эффект дает применение кристалла-монохроматора, устраняющего фон от сплошного излучения. Так, на рентгенограмме стали, снятой с монохроматором, видны линии цементита, содержащегося в отожженной стали с 0,3 % С (меньше 5% цементита), а Н. П. Арбузов и Г. В. Курдюмов (1940 г.) смогли обнаружить линии карбида железа на рентгенограмме низкоотпущенной стали.

Чувствительность качественного фазового анализа можно повышать соответствующим приготовлением образца. Порошки следует очищать от загрязнений. Можно провести магнитную сепарацию, разделение по фракциям в тяжелой жидкости, просев через сита с разными размерами ячеек.

Если анализируется многофазный шлиф, то его поверхность можно обогатить карбидной или интерметаллидной фазой растворением матрицы при химическом и электролитическом травлении.

10.2. Количественный фазовый анализ

Количественный фазовый анализ, т. е. определение количества какой-либо одной или ряда фаз в многофазных композициях, основан на том, что интенсивность линий данной фазы пропорциональна, кроме всех факторов интенсивности, и объемной доле данной фазы в смеси.

Анализ основан на количественном сравнении интенсивности линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, снимаемого в тех же условиях. Поэтому в настоящее время для количественного фазового анализа используется главным образом дифрактометр. Существует много разновидностей методов рентгеновского количественного фазового анализа, описанных в специальной литературе. Однако в любом из них происходит сравнение интенсивности так называемых «аналитических» линий каждой фазы — обычно линия наибольшей интенсивности, свободная от наложения других линий анализируемой или остальных фаз многофазного образца.

Очевидно, что для выделения аналитических линий необходимо знать качественный фазовый состав или предварительно провести качественный фазовый анализ. Рассмотрим подробнее лишь три часто применяемых метода анализа с использованием дифрактометра.

Анализ двухфазных композиций методом градуировочной кривой

В соответствии с данными гл. 7 интегральная интенсивность отражения *HKL* α-фазы (съемка на дифрактометре с фокусировкой по Брэггу — Брентано)

$$I_{HKL}^{a} = kP\left(\vartheta_{HKL}^{\alpha}\right) (F_{HKL}^{2})^{\alpha} \frac{1}{2\mu} p_{HKL}^{\alpha} \frac{v_{\alpha}}{(V_{\pi}^{2})^{\alpha}}$$
(10.1)

где k — постоянная для всех линий рентгенограммы величина; $P(\vartheta)$ — угловой фактор; F_{HKL} — структурный фактор (с учетом теплового множителя); p_{HKL} — множитель повторяемости; V_{π}^{α} — объем элементарной ячейки α -фазы; v_{α} — объемная доля α -фазы; μ — коэффициент линейного ослабления образца.

Для двухфазной смеси (обе фазы кристаллические) $v_{\beta} = 1 - v_{\alpha}$ и

$$\frac{I_{HKL}^{\alpha}}{I_{H_{1}K_{1}L_{1}}^{\beta}} = \frac{P\left(\vartheta_{HKL}^{\alpha}\right)\left(F_{HKL}^{2}\right)^{\alpha}P_{HKL}^{\alpha}\left(V_{\pi}^{2}\right)^{\beta}}{P\left(\vartheta_{H_{1}K_{1}L_{1}}^{\beta}\right)\left(F_{H_{1}K_{1}L_{1}}^{2}\right)^{\beta}P_{H_{1}K_{1}L_{1}}^{\beta}\left(V_{\pi}^{2}\right)^{\alpha}} \times \frac{v_{\alpha}}{1-v_{\alpha}} = K_{\alpha\beta}\frac{v_{\alpha}}{1-v_{\alpha}}.$$
(10.2)

Таким образом, отношение интенсивностей выбранных аналитических линий α - и β -фаз линейно зависит от величины $v_{\alpha}/(1-v_{\alpha})$. Значение коэффициента $K_{\alpha\beta}$ можно рассчитать теоретически (если структура и состав каждой фазы известны) или определить экспериментально, снимая рентгенограммы различных по объемной доле специально приготовленных смесей α - и β -фаз. После построения градуировочного графика объемная доля α-фазы в анализируемой пробе быстро определяется по найденному из опыта отношению интенсивностей $I^{\alpha}_{HKI}/I^{\beta}_{H.K.L.}$

Метод применим для изучения как порошковых образцов, так и шлифов. Его можно также использовать для определения относительного содержания двух каких-либо фаз многофазных композиций.

Разновидность метода возможно использовать и для определения количества всех фаз в *n*-фазной смеси все фазы — кристаллические).

Действительно, если измерить интенсивности аналитических линий (свободных от наложения) для всех фаз, то можно составить систему из *n* уравнений: $I_1/I_2 = K_{1,2}V_1/V_2$; $I_2/I_3 = K_{2,3}V_2/V_3$; ... $I_{n-1}/I_n = K_{n-1,n}V_{n-1}/V_n$

и $\sum_{i=1}^{m} V_i = 1$, решая которую найдем объемную долю

каждой фазы.

Определение содержания фазы в многофазной композиции методом подмешивания внутреннего стандарта

Метод применим только для порошковых проб. К анализируемому порошку добавляют известное количество

порошка-эталона¹. После тщательного перемешивания определяют отношение аналитичесинтенсивности анализируемой ких линий фазы и стандарта. Пользуясь предварительно построенным графиком для двухфазной смеси фазы и стан-**І**фаз/ дарта в координатах /Iст = f (v фаз/v ст), легко найти отношение их объемных долей, а зная vcr, оконча-



Рис. 10.1. Градуировочный график для нахождения количества фазы FeO-Cr₂O₃ методом внутреннего стандарта (стандарт — порошок NaCl)

¹ В качестве стандарта используют порошки химически стабильных веществ с кубической (обычно) решеткой, дающие на рентгонограммах интенсивные и узкие линии. Желательно, чтобы линии стандарта не накладывались на линии анализируемой смеси, а аналитические линии эталона и фазы должны быть, безусловно, свободны от наложений.

тельно определить $v_{\phi as}$. Значение коэффициента пропорциональности в уравнении (10.2) можно определить либо экспериментально, либо теоретическим расчетом.

На рис. 10.1 показан график для определения количества шпинели FeO·Cr₂O₃ (муллит) в огнеупоре с помощью стандарта — NaCl.

Недостатком метода внутреннего стандарта является то, что добавление эталонного вещества приводит к разбавлению определяемых фаз, а следовательно, к снижению чувствительности и точности анализа количества фазы при ее малом содержании.

Метод «внешнего» стандарта

Если анализируемый образец нельзя превратить в порошок, то определяют интенсивность попеременно исследуемого образца и эталона (стандарт наклеивается на кювету образца или помещается в другую кювету, обеспечивающую быструю смену образцов). По отношению интенсивности аналитических линий фазы и стандарта с помощью предварительно построенного градуировочного графика находят содержание в образце анализируемой фазы так же, как и в случае метода «внутреннего» стандарта.

При анализе методом «внешнего» стандарта количество фаз в образце не имеет значения, но существенно, чтобы коэффициент поглощения образца не изменялся значительно, так как интенсивность линий эталона не зависит от µ образца, а остается постоянной. Если изменение фазового состава пробы сопровождается существенным изменением µ, то описываемый метод не пригоден.

Метод внешнего стандарта целесообразно использовать там, где требуются серийные исследования с большой экспрессностью, а анализируемые пробы характеризуются однородным и сравнительно постоянным количественным составом.

Точность количественного фазового анализа зависит от качественного фазового состава, стабильности работы дифрактометра, количества определяемой фазы. Обычно точность составляет 5—10 % от определяемой величины, а путем многократных измерений интенсивности ее можно довести до 1 %. В табл. 10.2 по Б. Авербаху и М. Коэну приведены данные разных методов по определению количества остаточного аустенита в стали с 1 % С, 1,5 % Сг и 0,2 % V после закалки с различных температур.

Количественный фазовый анализ, как и все исследования, связанные с измерением интенсивности, требует тщательного, продуманного эксперимента и анализа возможных погрешностей.

Таблица 10.2. Определение количества остаточного аустенита, %, в закаленной стали

Температура	Металлографический	Рентгеноструктурный
закалки, ⁰С	анализ	анализ
750 845 900 955	$ \begin{array}{c} 2\pm 1 \\ 6\pm 1 \\ 14\pm 1 \\ 20\pm 1 \end{array} $	$\begin{array}{c} 3,1\pm 0,3\\ 7,0\pm 0,4\\ 14,0\pm 0,8\\ 20,0\pm 1\end{array}$

Систематические погрешности анализа — неучет наложения линий, возможное кристаллохимическое различие фаз в анализируемых пробах и смесях для построения градуировочных графиков, ошибки при построении этих графиков.

Случайные погрешности — непредставительная проба, экстинкция или текстура в образце, крупность зерен, неравномерное распределение стандарта по объему пробы в методе подмешивания.

Аппаратурные погрешности — статистические ошибки счета, нестабильность интенсивности и регистрирующей схемы, просчеты квантов из-за большой величины мертвого времени.

Влияние на результат анализа большинства этих погрешностей может быть устранено или учтено при правильной постановке эксперимента. Например, для уменьшения влияния крупнозернистости образец обязательно вращают. Это позволяет увеличить допустимый размер зерна до 40 мкм. Влияние экстинкции на интенсивность можно уменьшить, подбирая в качестве аналитических линии с большими *HKL*. Устранение аппаратурных погрешностей рассмотрено в гл. 9.

Следует иметь в виду, что количественный фазовый анализ практически невозможен при наличии у анализируемой фазы резкой текстуры и при прерывистости (точечности) линий из-за крупнозернистости. Для количественного фазового анализа наряду с дифрактометрами общего назначения типа ДРОН широко используют специализированные дифрактометры типа ДРФ-2, многоканальные дифрактометры ДРПМК-2,0, позволяющие одновременно определять интенсивность четырех линий под разными углами ϑ , и интенсивность

фона с помощью пяти сцинтиляционных счетчиков. Схема такого дифрактометра с горизонтальным расположением образца показана на рис. 10.2.

Отечественной промышвыпускается и anленностью томатизированный дифракто-(ДРОН метр типа APΠ УМ2), позволяющий провести анализ до 30 образцов по заданной программе и выдать на печать результаты фазового анализа каждого образца. Такой дифрактометр управляется ЭВМ, которая производит И обработку результатов.

10.3. Выбор условий съемки при фазовом анализе

Выбор условий получения рентгенограмм — важное звено при проведении фазового анализа и имеет целью получить рентгенограмму (дифрактограмму) высокой чувствительности и за экономически приемлемое время.

Выбор излучения при съемке рентгенограмм определяется несколькими факторами.

1. Применяемое характеристическое излучение не должно вызывать флуоресцентного возбуждения излучения основных элементов, составляющих образец (гл. 5). Для этого материал анода подбирают, исходя из соотношения длины волны характеристического излучения λK_{α} и λK_{rp} (см. табл. 5.1) или пользуясь правилом $z_a \leq \leq z-1$ или $z_a-z \gg 1$, где z – атомный номер элемента – основы сплава.

2. Применяемое излучение должно быть достаточно мягким, чтобы обеспечить разрешение линий разных фаз. Большего разрешения можно достичь, используя камеры большего диаметра (например, 86,0 и 114,6 мм). Однако

Рис. 10.2. Схема фокусировки в многоканальном дифрактометре



это увеличивает экспозицию при съемке. Если нет специальных ограничений, то целесообразно применять CuK_{α} -излучение, так как трубки с медным анодом наиболее мощные, а излучение меди достаточно мягкое.

3. Наиболее рационально работать при напряжении на трубке $U=3\div 4U_0$, при этом отношение интенсивности характеристического спектра к сплошному максимально¹.

Увеличение чувствительности фазового анализа связано с возможностью измерения линий малой интенсивности. Кроме увеличения светосилы источника, решить задачу можно уменьшением интенсивности фона. Основными источниками появления фона дифракционной картины являются: наличие «белого» излучения в спектре трубки, рассеяние характеристического и «белого» излучений деталями камеры или дифрактометра, флоуресцентное излучение образца, рассеяние воздухом, некогерентное рассеяние излучения характеристического и сплошного спектра образцом.

Уменьшить фон можно, применяя β-фильтр в сочетании с дискриминацией импульсов по амплитуде (дифрактометр с пропорциональным, сцинтилляционным или полупроводниковым детектором). Однако наиболее радикальное снижение уровня фона на рентгенограммах и дифрактограммах достигается при монохроматизации излучения отражением от кристалла.

В соответствии с уравнением Вульфа — Брэгга 2dsin $\vartheta = n\lambda$ при подходящем угле дифракции «отражаются» только лучи определенных длин волн (λK_{α} , λK_{α} / /2, λK_{α} /3). Если такой пучок направить в камеру, то рентгенограмма получится практически без фона, но экспозиция возрастет в 3—8 раз. Для уменьшения экспозиции применяют специальные фокусирующие камеры с изогнутыми монохроматорами, что позволяет использовать пучок с расходимостью несколько угловых градусов (рис. 10.3). В этом случае реализуется схема фокусировки по Зееману — Болину². Объем камеры может быть

¹ Выше упоминалось о нежелательности наличия β-линий на рептгенограмме для качественного фазового анализа. Поэтому все рентгенограммы для этой цели целесообразно снимать, используя селективно поглощающий β-фильтр.

² Возможна и фокусировка от плоского образца по Брэггу — Брентано (монохроматор изогнут). При этом площадь образца должна быть ограничена из-за дополнительного размытия линий.

вакуумирован для уменьшения рассеяния воздухом. При использовании фокусирующих камер с монохроматорами высококачественные рентгенограммы получают за то же время, что и в обычной камере типа РКД.

При съемке дифрактограмм наряду с монохроматизацией первичного пучка возможна и монохроматизация



Рис. 10.3. Схемы фокусировки по Зееману—Болину, используемые при съемке с монохроматором в фокусирующих камерах F — фокус трубки; M — монохроматор; O — образец; Π — рентгеновская пленка

Монохро- матор	HKL	<i>d/n</i> , нм	Отражатель- ная способ- ность	Ширина макси- мума	Стабиль- ность	Механические свойства
SiO ₂ (кварц)	1011	0,3347	45	Очень малая	Хорошая	Упругий изгиб
С (алмаз)	111	0,2055	30	То же	»	Не изги-
Si	111	0,3135	10	» »	»	оается Не изги- бается
LiF	200	0,2014	100	Средняя	Средняя	Пластичес-
A1	111	0,2333	40	»	Хорошая	кий изгиб Пластичес- кий изгиб
NaCl -	200	0,2815	45	Большая	Чувстви- телен	Пластичес- кий изгиб
С (пиро- графит)	002	0,3352	500	Очень большая	к влаге Хорошая	
Пентаэ- ритрит	002	0,440	100	Средняя	Плохая	Легко деформи- руется

Таблица 10.3. Свойства кристаллов — монохроматоров
дифрагированного излучения (рис. 10.4), что позволяет избавиться от рассеяния держателем, щелями и флуоресцентного излучения образца. В сочетании с дискриминацией, которая «отсекает» гармоники $\lambda/2$ и $\lambda/3$, это позволяет получить дифрактограмму без фона на любом излучении.



Рис. 10.4. Рентгенооптическая схема фокусировки на дифрактометре a — при монохроматизации первичного пучка и 6 — дифрагированного пучка. F — фокус трубки; O — образец; S — диафрагма; M — монохроматор; D — счетчик

Монокристаллы, применяемые в качестве монохроматоров, должны состоять из легких элементов, чтобы иметь малое поглощение, не быть слишком совершенными, чтобы экстинкция не была значительной и не быть слишком несовершенными, иначе пучок не будет узким. В табл. 10.3 указаны свойства кристаллов, наиболее часто используемых в качестве монохроматоров в рентгеноструктурном анализе.

10.4. Основные этапы установления структуры кристаллов

Расшнфровку кристаллической структуры вещества, т. е. определение базиса элементарной ячейки, проводят по интенсивности рефлексов, полученных на рентгенограмме. Из данных по интегральной интенсивности определяют квадрат структурной амплитуды и ее модуль $|F(\overline{K})|$ или $|F(\overline{g})|$. Затем в принципе возможно из выражения типа (6.3) найти распределение плотности рассевнающих центров (электронной плотности при изучении рассеяния рентгеновских лучей) и определить базис, так как функция $\rho(r)$ имеет максиму

19-119

289

мы, совпадающие с узлами решетки, а площадь под максимумами равна числу электронов в атоме, т. е. *г.*

Таким образом, любая структура в принципе может быть определена по данным о размерах и форме элементарной ячейки, дифракционной симметрии и набору значений *F*². Однако привлечение других сведений (химический состав, число «формульных единиц» в элементарной ячейке и некоторые другие) облегчает структурный анализ.

К сожалению, из эксперимента можно получить модуль F, но не фазу структурной амплитуды. Без знания фазы нет возможности прямо использовать выражение (6.3) для расчета $\rho(r)$. Поэтому основной проблемой структурного анализа является расчет фазы. Ее решение возможно на основе модели структуры, или путем сложных прямых расчетов с применением ЭВМ.

Полное определение структуры кристалла предполагает следующие операции:

а) нахождение формы и величины элементарной ячейки;

б) вычисление числа структурных единиц — атомов, нонов или их комплексов (радикал-ионов) — в одной элементарной ячейке;

в) определение трансляционной симметрии (решетки Бравэ) исследуемого кристалла;

г) определение дифракционного класса симметрии исследуемого кристалла;

 д) определение индексов интерференции всех дифракционных максимумов рентгенограммы;

e) определение пространственной группы, совместимой с найденной трансляционной и дифракционной симметрией;

ж) проверку найденной пространственной группы по найденным индексам интерференции и по кратностям правильных систем точек, совместимых с числом структурных единиц, подлежащих размещению в ячейке;

з) грубую оценку координат структурных единиц в элементарной ячейке из топологических кристаллохимических данных;

 и) проверку координат структурных единиц в элементарной ячейке из совместимости их с интенсивностью дифракционных максимумов, экспериментально установленных для данного кристалла.

В простейших случаях (кристаллы высшей и средних сингоний с малым числом структурных единиц па ячейку) задача может быть до конца решена исследованием поликристаллических образцов. Так, Вестгрен расшифровал структуру карбида быстрорежущей стали по дебаеграмме. В общем случае поликристалльными методами удается выполнить пп. «а—в» и частично «г» и «д».

Поэтому ясно, что определение сложной структуры (от десятка структурных единиц на ячейку), особенно без использования ЭВМ, выполнимо только на монокристаллах. В этом случае анализ начинают со съемки лауэ- или эпиграмм. Метод Лауэ применяют для отбора подходящих кристаллов, определения сингонии кристалла, его ориентировки (если впешияя огранка отсутствует), а также для установления лауэвского класса. По данным расчета рентгенограммы кристалл ориентируют для съемки рептгенограмм вращения или качания, по которым находят величину и форму элемештарной ячейки, число структурных единиц в ней, а также ее трансляционную симметрию с привлечением данных о пикнометрической плотности.

Величина, форма, трансляционная симметрия и число структурных единиц в элементарной ячейке (см. «а—в») — сведения о кристалле, составляющие цель первого — пачального этапа определения структуры. Они могут быть получены без индицирования всех интерференционных максимумов и без оценки их интенсивности. Затем анализируют поле индексов присутствующих максимумов, уточняют тип ячейки Бравэ по интегральным погасаниям (см. гл. 6) и определяют другие систематические погасания, связанные с открытыми элементами симметрии.

Закон погасаний каждой пространственной группы может быть однозначно определен по символу пространственной группы, который характеризует тип решетки Браве и элементы симметрии в главных направлениях. Однако обратная задача — определение пространственной группы из известных индексов интерференций по законам погасаний — не всегда приводит к единственному решению, так как, во-первых, отсутствие или наличие центра инверсии по дифракционной картине установить нельзя, а во-вторых, элементы симметрии, лишенные трансляции, не оказывают никакого влияния на индексы интерференции. Поэтому 230 пространственных групп с помощьо законов погасаний могут быть разделены на 120 дифракционных групп, из которых 59 содержат по одной пространственной группе, а 61 — по несколько пространственных групп.

Таким образом, этот второй этап определения структуры (см. «г—ж») связан с анализом симметрии рентгенограмм и индицированием всех дифракционных максимумов. Он состоит в установлении пространственной группы, к которой принадлежит исследуемое вещество, а именно действующей в решетке системы элементов симметрии. По известным элементам симметрии определяют в свою очередь системы идентичных положений, которые элемент структуры может залимать в решетке соответствующей симметрии: правильные системы точек — будущие координаты элементов структуры в ячейке.

Теперь можно построить приближенную модель структуры, пользуясь сведениями о симметрии решетки, взятыми из дифракционного класса, о раднусах атомов и ионов и о числе и направлении химических связей. Строят модель по найденным системам точек и значениям радиусов атомов или ионов, заимствованным из справочной литературы, руководствуясь следующими положениями:

1. Окружение иона должно состоять из максимально плотного (по возможности) венца ионов противоположного знака.

2. Атом или ион должен располагаться в решетке так, чтобы он не мешал реализации элементов симметрии. Поэтому центры элементов структуры могут располагаться или вне плоскостей, осей и центров симметрии, но не ближе к ним, чем на радиус элемента структуры, или лежать точно на оси, в плоскости или в центре симметрии. Это не относится к плоскостям и осям с трансляцией, так как для них отражение или поворот совмещены с переносом, так что элементы структуры не сталкиваются при симметричном преобразовании, будучи ближе к элементу симметрии, чем их радиус.

Построением приближенной модели структуры (нахождением приближенного базиса) начинается заключительный третий этап определения структуры. По базису рассчитывают структурную амплитуду *Fнкi*, для всех отражений и вычисляют фактор достоверности

$$R = \left(\sum_{HKL} \left\{ \left| F_{HKL}^{\mathfrak{s}\mathfrak{s}\mathfrak{c}\mathfrak{n}} \right| - \left| F_{HKL}^{\mathfrak{t}\mathfrak{a}\mathfrak{c}\mathfrak{q}} \right| \right\} \right) / \sum_{HKL} \left| F_{HKL}^{\mathfrak{s}\mathfrak{s}\mathfrak{c}\mathfrak{n}} \right|.$$

Если $R \leq 0.03 - 0.08$, то структура считается хорошо определенной. При бо́льшем значенин R можно варьировать параметры в положении тех правильных систем точек, которые имеют степени свободы.

Применение быстродействующих ЭВМ позволяет провести расшифровку без построения приближенной модели структуры (т. е. без выполнения пунктов «е—з»). Идея такого пути заключается в том, что выбирается группа, состоящая из десяти «опорных» амплитуд. Затем проводится прямой перебор всех допустимых вариантов фаз у амплитуд опорной группы. Для каждого варианта (их число может достигать тысячи) вычисляют фазы нескольких сотен сильнейших амплитуд. По специальным критериям из всех вариантов выбирают 20—30 лучших, которые и исследуют далее. Анализ варианта заключает построение по найденным фазам приближенного распределения $\rho(r)$, локализацию максимумов этого распределения и попытку отождествления с ними атомов структуры.

Критерием правильности служат число и сортность размещения атомов, согласованность межатомных расстояний с атомными радиусами элементов, составляющих кристалл, величина *R*-фактора.

В Институте кристаллографии АН СССР разработаны специальные программы и эквинаклонный дифрактометр, который вместе с ЭВМ образует автоматизированный комплекс ДАР-М для проведения рентгеновских съемок и расчетов по определению структуры монокристаллов. Комплекс позволяет выполнить пункты «а—г» анализа структуры, а затем в автоматическом режиме реализовать программу полного определения структуры кристалла.

Изменение положения легких атомов в решетке тяжелых мало влияет на величину структурной амплитуды, и их координаты определяются с большей ошибкой. Следует также учитывать, что нулевое значение структурной амплитуды может получаться из-за очень малого или нулевого значения атомной амплитуды рассеяния. Поэтому, кроме систематических погасаний, существуют погасания атомные, оказывающие не меньшее влияние на вид рентгенограммы.

Так, в структурном типе В1 (каменная соль)

$$F_{HKL} = 4 (f_A + f_B)$$
, если $H + K + L = 2n$;
 $F_{HKL} = 4 (f_A - f_B)$, если $H + K + L = 2n - 1$.

Изложенные условия справсдливы для всех представителей структурного типа В1, но они приводят к разным конкретным результатам:

для NaCl / 200 / / 111 ≈ 21, а для КСl / 200 / / 111 ≈ 324.

Устранения или смягчения влияния этих факторов добиваются в случае применения дифракции электронов и нейтронов (см. гл. 11).

В заключение отметим, что определение структуры тем точнее, чем больше число проанализированных значений $|F_{HKL}|$, т. е. чем жестче применяемое излучение. Обычно при анализе интенсивностей используют излучения Мо K_{α} или AgK_{α} . Для уменьшения влияния тепловых колебаний на $|F_{HKL}|$ съемку лучше проводить при отрицательных температурах (например, при температуре жидкого азота, т. е. — 196 °C). Если температура плавления фазы превышает 900—1000 °C, то достаточна съемка и при комнатной температуре.

Задания к гл. 10

1. Построить схему рентгенограммы образца, составленного из смеси порошков меди и железа, взятых примерно в равном объеме. Излучение хромового анода.

Указания: высота штрихов пропорциональна интенсивности; учесть только угловой, структурный фактор и фактор повторяемости: удобный масштаб по оси $\vartheta:1$ мм-2°.

2. Почему не используют камеры типа КРОС для проведения качественного фазового анализа?

3. Какое расположение шлифа в дебаевской камере следует использовать для проведения качественного фазового анализа?

4. Назвать главную причину различий чувствительности качественного фазового анализа в следующих примерах:

а) механическая смесь порошков вольфрама и хрома (присутствие вольфрама определяется при минимальном содержании 0,1 % (объемн.), а хрома — 1 % (объемн.). б) в углеродистой стали после низкотемпературного отпуска

є-карбид (ГК подрешетка атомов железа) выявляется лишь при использовании специальной экспериментальной техники.

5* Определить фазовый состав образца (окисленное α -железо). Съемка в дебаевской камере ($D_{\rm R}$ =57,3 мм) в Fe K_{α} -излучении, использован Мп-фильтр.

Номер линии	1	2	3	4	5	6	7	
2L, мм	11,7	15,5	19,4	21,2	22,9	26,1	27,8	
I	1	4	3	7	7	5	4	
Номер линии 2L, мм I	9 32,0 6	10 35,0 7	11 40,9 7) 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	2 2,0 5	13 42,7 2	14 47,9 4	15 55,7 3

6. Какое излучение можно использовать для съемки рентгено-грамм? а) стали X12M (1 % C, 1 % Mo, 12 %Cr); б) сплава на ос-нове титана BT8 (7 % Al, 3 % Mo) Указание: имеются трубки с анодами из Cr, Fe, Co, Cu, Mo.

7. Построить градуировочный график для количественного фазового анализа смеси Си-W по линиям 111 и 110.

Перестроить его так, чтобы отношение интенсивностей было функцией отношения весовых долей фаз.

Глава 11

ПРИМЕНЕНИЕ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И НЕЙТРОНОВ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Как отмечалось в гл. 10, с помощью рентгеноструктурного анализа не удается локализовать атомы с малым z в решетке из тяжелых атомов. Иначе говоря, трудно или невозможно определить рентгенографически, например, положение атомов водорода, углерода, азота в гидридах, карбидах и нитридах переходных металлов. Также невозможно изучать изменение положения атомов в решетке, составленной из элементов, близко расположенных по *z*, например при упорядочении твердых растворов. Эти и другие задачи в структурном анализе решаются с помощью изучения дифракции электронов и нейтронов.

Таким образом, электроно- и нейтропография являются дополняющими рептгенографию методами, комплексно используемыми для анализа структуры кристаллов.

11.1. Особенности рассеяния электронов и нейтронов веществом

В соответствии с принципом Де-Бройля любая движущаяся частица проявляет волновые свойства, и ее длина волны λ определяется импульсом p = mv. Так:

$$\lambda = \hbar/p = \hbar / \sqrt{2m\epsilon}, \qquad (11.1)$$

где \hbar — постоянная Планка; *m*, *v*, ϵ — масса, скорость и кинетическая энергия частицы.

Для электрона, ускоренного полем с разностью потенциалов $U, \varepsilon = eU$. Из (11.1) получим:

$$\lambda_{\Im\pi} = \hbar / \sqrt{2meU} = \hbar / \sqrt{2m_0 eU (1 + eU/2m_0 c^2)} = 12,26 / \sqrt{U (1 + 0.9788 \cdot 10^{-6} U)}^*, \qquad (11.2)$$

где U измеряется в вольтах, а $\lambda_{\mathfrak{s}\mathfrak{n}}$ в ангстремах

При обычно применяемых в электронографии напряжениях 20 — 100 кВ длины волн электронов находятся в пределах 0.08—0.03 Å.

В нейтронографии обычно применяют тепловые нейтроны, т. е. те, средняя кинетическая энергия которых $\varepsilon = 3kT/2$, где T — абсолютная температура замедлителя в ядерном реакторе. Такие нейтроны характеризуются, в соответствии с (11.1) средней длиной волны в ангстремах:

$$\lambda_{\rm H} = \hbar / \sqrt{3mkT} = 25.2 / \sqrt{T} \, (\lambda_{\rm H}^{20^{\circ}\rm C} \approx 1.50 \text{ Å}). \tag{11.3}$$

Особенности рассеяния любого излучения обусловлены его взаимодействием с атомами вещества. Рентгеновские лучи (см. гл. 6) взаимодействуют главным образом с внутренними электронами атома. Ядра атомов

^{*} Если электроны ускорены напряжением, не превышающим 60 кВ, то релятивистской поправкой можно пренебречь, и $\lambda = = 12,26/\sqrt{U}$.

с их положительным зарядом «невидимы» для рентгеновских лучей¹. Поэтому амплитуда рассеяния рентгеновских лучей атомом f_p составляет $10^{-9} - 10^{-10}$ мм, а ес зависимость от z и sin ϑ/λ дается выражением (6.9) или (6.11).

Отрицательно заряженные электроны взаимодействуют и с ядром, и со всей электронной оболочкой атома. Поэтому амплитуда атомного рассеяния электронов $f_{\partial n}$ по порядку величины совпадает с размером атома и составляет около 10^{-7} мм, а се зависимость от sin ϑ/λ и атомного номера z дается выражением (вывод см. в гл. 19)

$$f_{\Im\pi} = me^2 \lambda^2 (z - f_p) / (2h^2 \sin^2 \vartheta).$$
(11.4)

Кроме бо́льшей абсолютной величины, $f_{\mathfrak{P}\mathfrak{N}}$ сильнее зависит от sin ϑ/λ и слабее от z, чем f_{P} . Наконец, в то время как f_{P} является Фурье-образом распределения электронной плотности в кристалле [см. выражение (6.9)], $f_{\mathfrak{P}\mathfrak{N}}$ — образ распределения электростатического потенциала в веществе. Однако максимумы обоих распределений совпадают с центрами равновесия атомов.

Нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов. При этом имеет место как потенциальное, так и резонансное рассеяние. В первом случае нейтроны рассеиваются непосредственно дельтообразным силовым полем ядра, усредненным для ядер со спином по всем взаимным ориентациям спинов ядра и нейтрона. В случае потенциального рассеяния фаза рассеянной волны меняется на л.

В случае резонансного упругого рассеяния образуется промежуточное возбужденное ядро, при распаде которого испускается нейтрон той же энергии, что и захваченный. При этом фаза рассеянной нейтронной волны совпадает с фазой падающей.

Для большинства ядер преобладает потенциальное рассеяние с изменением фазы на л. В этом случае амплитуду рассеяния принято считать положительной. Для ядер с преобладанием резонансного рассеяния амплитуда принимается отрицательной.

Амплитуда ядерного рассеяния нейтронов $b_{\rm H}$ порядка размера ядра, т. е. $b_{\rm H} \approx 10^{-11}$ мм, из-за малого по сравнению с длиной волны размера рассеивающего цент-

¹ Точнее амплитуда рассеяния ядра в *z*/3600 раз меньше амплитуды рассеяния электрона.

ра не зависит от угла рассеяния (т. е. от $\sin\theta/\lambda$)*. Нет и определенной связи между z и $b_{\rm H}$. Более того, изотопы одного и того же элемента обычно имеют различное значение $b_{\rm H}$. Например, для 58 Ni, 60 Ni и 62 Ni амплитуды ядерного рассеяния равны соответственно 1,44; 0,28 и — 0,87 $\cdot 10^{-11}$ мм. А элементы, сильно различающиеся по z (например, С и Та), характеризуются близким значением $b_{\rm H}$ (0,66 и 0,70 $\cdot 10^{-11}$ мм соответственно).

В связи с тем, что нейтрон обладает собственным спином, он может, взаимодействуя с нескомпенсированными спинами электронов частично заполненных уровней, испытывать так называемое магнитное рассеяние. Ясно, что амплитуда этого рассеяния зависит от взаимной ориентации магнитного момента атома и спина нейтрона. Амплитуда положительна при параллельном их положении и отрицательна при антипараллельном. Следовательно, при беспорядочной ориентации магнитных моментов атомов суммарная интенсивность магнитного рассеяния равна нулю. В случае, если магнитные моменты атомов (спиновые моменты оболочек) ориентированы параллельно, амплитуда магнитного рассеяния атонеполяризованного пучка нейтронов, усредненная мом по всем ориентациям спина нейтрона и вектора рассеяния, равна

$$b_{\rm H}^{\rm M} = r_0 \, \gamma s f_{\rm p}^{\rm BH} \, \sqrt{1 - \left(\overline{K} \, \overline{s} / \left| \overline{K} \right| \cdot \left| \overline{s} \right| \right)^2} \,, \tag{11.5}$$

где r_0 — классический радиус электрона $(2,8\cdot10^{-12} \text{ мм});$ \overline{K} — вектор рассеяния: γ — величина магнитного момента нейтрона в ядерных магнетонах (—1,913); s — магнитный момент атома (спиновая составляющая); $f_p^{\text{вн}}$ амплитуда атомного рассеяния рентгеновских лучей для внешних (магнетоактивных) электронов.

Поскольку f_p^{BH} быстрее убывает с ростом $\sin \vartheta/\lambda$, чем f_p, b_H^M также уменьшается с увеличением $\sin \vartheta/\lambda$ сильнее, чем функция атомного рассеяния рентгеновских лучей. По порядку величины b_H^M совпадает с b_H .

Амплитуда рассеяния характеризует не только интенсивность дифракционных максимумов $(I \sim f^2)$, что позволяет оценить минимальное количество вещества, необходимого для получения максимумов измеримой ин-

^{*} Слабая зависимость имеет мосто из-за зависимости теплового множителя интенсивности от sin ϑ/λ .

тенсивности, но и глубину проникновения излучения в материал. Чем меньше величина амплитуды рассеяния, тем больше глубина проникновения излучения.

Сравнение некоторых параметров рассеяния атомом рентгеновских лучей, электронов и нейтронов приведено ниже и на рис. 11.1.

	Рентгенов- ское	Электронное (<i>U=</i> 100 кВ)	Нейтронное
Амплитуда атомного (ядер- ного) рассеяния, мм Глубина проникновения, мм Минимальная толщина слоя	$10^{-9}-10^{-10}$ (1÷5) 10 ⁻¹	107 (2÷5) 104	10→ 1 1 10÷20
вещества, достаточная для наблюдения дифракции, мм Интенсивность лифракции-	10-3-10-4	10 ⁻⁶ ÷10 ⁻⁵	1÷10
онных максимумов	1	105÷106	10-2-10-3

Рис. 11.1. Зависимость атомной функции f/f(0) рассеяния от sin ϑ/λ для:

1 — рентгеновских лучей; 2 — быстрых электронов; 3 — ядерного рассеяния нейтронов; 3' — магнитного рассеяния нейтронов



11.2. Применение электронографии

Картину электронной дифракции — электронограмму получают на фотопленке (пластинке) в специальных

приборах — электронографах или в современных электронных микроскопах (режим микродифракции).

Электронограммы получают при съемке на просвет и на отражение (рис. 11.2). В обоих случаях электроны фокусируются конденсорной линзой

Рис. 11.2. Схема получения дифракционной картины в электронографе на просвет (а) и на отражение (б):

1 — электронная пушка (А — нить, Б — ци-линдр Венельта, В — анод); 2, 3 — конден-сорные линзы; 4 — объект; 5 — экран



в плоскости флуоресцирующего экрана, где наблюдается картина электронной дифракции. Большая интенсивность интерференционных максимумов позволяет регистрировать электронограммы за секунды или доли секунд.

Однако при съемке электронограмм получаются лишь линии с малыми углами ϑ , так как из-за сильной угловой зависимости $f_{\vartheta \pi}$ (рис. 11.1) интенсивность линий на больших углах дифракции исчезающе мала.

Конструкция держателя позволяет перемещать образец поступательно, вращать и наклонять его по отношению к пучку, а также нагревать (до 1000 °C) или охлаждать (до—140 °C) и растягивать. Специальная приставка позволяет изучать газы и летучие вещества при температурах до 400 °C*.

В качестве образцов можно использовать как поли-, так и монокристаллы. Рассмотрим геометрию дифракционной картины с помощью построения Эвальда. При этом учтем, что из-за малости длины волны $\lambda_{3\pi}$ сфера Эвальда очень близка к плоскости и что узлы ОР монокристалла размыты из-за мозаичности кристалла, его малой толщины в направлении пучка (10⁻⁴ мм) и некоторой расходимости первичного пучка.

Из рис. 11.3, а следует, что электронограмма поликристалла представляет собой систему концентрических колец (съемка на просвет) или полуколец (съемка на отражение). Вид этих электронограмм показан на рис. 11.4, а, б. Из подобия треугольников O, 000, M и OO' M' (рис. 11.3, а) следует $1/\lambda_{\rm or}: g_{HKL} = L: R.$ Учитывая, что $g_{HKL} = 1/d_{HKL}$, получим

$$d_{HKL} = d/n = \lambda_{\mathfrak{sn}} L/R = C/R, \qquad (11.6)$$

где С — постоянная электронографа.

Так как трудно достаточно точно измерить раздельно $\lambda_{0\pi}$ и *L*, постоянную прибора определяют съемкой эталонных веществ с известными d/n (MgO, NaCl) в тех же условиях (*U*, *L*), что и исследуемый образец.

Таким образом, выражение (11.6) является уравнением Вульфа — Брэгга для электронографии. Действительно, так как $\lambda_{9\pi}$ мало, то $2\sin \vartheta \approx 2\vartheta \approx 2 \operatorname{tg} \vartheta = \operatorname{tg} 2\vartheta$.

^{*} Отечественная промышленность выпускает электронографы марок ЭГ-100 и ЭР-100 с ускоряющим напряжением до 100 кВ, которые дают возможность применять различные воздействия к объекту.

Но $tg2\vartheta = R/L$ (рис. 11.2), а значит, $2dsin\vartheta = n\lambda$ переходит в $dR/L = n\lambda$ или $d/n = \lambda L/R = C/R$.

Электронограмма, полученная от монокристалла, представляет собой систему точек (рис. 11.4, в) «точеч-



Рис. 11.3. Построение Эвальда для случая дифракции быстрых электронов в поликристалле (а) и монокристалле (б)



Рис. 11.4. Вид электронограмм:

а — поликристалл, съемка на просвет; б — поликристалл, съемка на отражение; в — монокристалл, съемка на просвет

ная» электронограмма, которая, как это следует из рис. 11.3, δ , есть неискаженная увеличенная проекция нулевой плоской сетки ОР, перпендикулярной первичному пучку. Радиус-вектор узла *HKL* ОР g_{HKL} можно определить по точечной электронограмме, измерив расстояние R_{HKL} от центра до рефлекса *HKL*, по формуле

$$\overline{g}_{HKL} = \overline{R}_{HKL} / C. \tag{11.7}$$

Поскольку нулевая плоская сетка Ор соответствует зоне [uvw] плоскостей кристаллической решетки, то найдя индексы двух — трех пятен на точечной электронограмме, можно определить индексы оси зоны, которая параллельна падающему пучку электронов, т.е. определить ориентировку кристалла¹.

Симметрия точечной электронограммы определяется симметрией кристалла в направлении оси зоны и тем, что нулевая плоская сетка ОР всегда имеет ось симметрии второго порядка (узел 000 — центр инверсии ОР).

Основные области применения электронографии связаны с особенностями рассеяния электронов. Приведем некоторые примеры.

1. Атомная функция рассеяния для электронов слабее зависит от *z*, чем для рентгеновских лучей. Поэтому с помощью электронографического анализа можно определять структуру (особенно положение атомов С и N) карбидов или нитридов металлов (Fe, Ni, Nb и даже W).

Так, рентгеновское изучение є-фазы системы Fe — N показало, что в кристаллах этой фазы, имеющей очень широкую область гомогенности на диаграмме состояния, металлические атомы образуют компактную гексагональную решетку. Размещение атомов азота из-за малой рассеивающей способности по отношению к рентгеновским лучам при этом установить не удалось. По данным электронографического исследования В. Д. Каверин и З. Г. Пинскер обнаружили, что в зависимости от содержания азота и от температуры получения нитридов возможны неупорядоченное и три типа упорядоченного размещения неметаллических атомов. Таким образом, фазовое поле є-фазы нужно разбить на четыре поля с соответствующими двухфазными областями между ними.

С помощью электронной дифракции расшифрованы также структуры нитридов молибдена, кобальта, ниобия и т. д.

¹ Эта задача постоянно решается в просвечивающей электронной микроскопии. Поэтому детали определения ориентировки монокристалла см. в гл. 20,

2. Малая длина волны $\lambda_{\partial n}$ дает возможность получать четкие дифракционные картины и определять структуру мелкодисперсных фаз (размер частиц от 2 нм), которые дают размытую дифракционную картину на рентгенограмме или вообще определяются как «рент-геновски аморфные».

Действительно, в соответствие с формулой (6.17) угловое размытие максимума пропорционально λ , что при ускоряющем напряжении U=100 кВ дает величину уширения в 50 раз меньше, чем для рентгеновских лучей. Так, из-за высокой дисперсности карбида низкоотпущенной стали однозначная расшифровка его структуры была крайне затруднительна.

Ю. А. Скаковым при электронографическом исследовании показано, что карбид этот имеет компактную гексагональную решетку металлических атомов (є-карбид).

Следует отметить еще одну особенность электронографического метода, использованную при изучении ε-карбида.

Можно подобрать травитель, растворяющий основную фазу сплава и не травящий фазу, содержащуюся в сплаве в малом количестве. Очевидно, нетравящаяся фаза образует на поверхности протравленного шлифа небольшие выступы. Если снимать электронограмму на отражение от такого шлифа направив почти скользящий по поверхности образца пучок электронов, то вследствие ничтожной проникающей способности электронов в их рассеянии будут участвовать преимущественно выступы, т. е. нетравящаяся фаза. Благодаря этому даже при малом содержании нетравящейся фазы удается получить достаточно четкую ее электронограмму.

3. Малая проникающая способность и малая толщина вещества, необходимая для создания дифракционной картины достаточной интенсивности, обеспечивают широкое использование электронографии для изучения структуры тонких поверхностных слоев и специально приготовленных тонких пленок.

В последние годы появилось много работ по изучению фазового состава, совершенства, наличия окисных пленок и, наконец, структуры поверхности и тонких пленок полупроводниковых материалов, особенно полученных путем эпитаксиального роста.

А. И. Бублик и Б. Я. Пинес (1953 г.) нашли, что ва-

надий в полученных конденсацией в вакууме пленках толщиной 5—7 нм имеет г.ц.к., и не о.ц.к. структуру, при-сущую массивным слоям.

Электронографически же было показано возникновение аморфного слоя (толщиной 10⁻⁵ мм) на поверхности металла при полировке и при трении с нагрузкой.

Л. Н. Расторгуев показал, что в тонкой пленке сверхпроводящего сплава Cu+30 % Ві, полученной электроосаждением, значительная часть висмута аморфна.

Успешно использовали электронографический анализ для изучения начальных стадий окисления Zr, Ti, Nb.

4. Электронографически возможно изучение фаз, которые неустойчивы в нормальных условиях, но стабильны (или метастабильны) в условиях данного эксперимента в электронографе.

5. Быстрая регистрация дифракционной картины на фотопленку или ее визуальное наблюдение на экране дают возможность изучать электронографически фазовые переходы и другие структурные изменения при воздействиях на объект в самом электронографе (нагрев, охлаждение, деформация, взаимодействие с газами и т. п.).

При проведении электронографического анализа следует учитывать, что точность определения межплоскостных расстояний на кольцевых электронограммах не превышает 10⁻³ А, так как регистрируются линии с малыми (до 2—3°) углами дифракции.

Из-за размытости рефлексов на точечных электронограммах точность измерения периодов по ним еще ниже.

Кроме того, следует учитывать, что при фотографической регистрации электронограмм точность измерения интенсивности мала (10—50%), что затрудняет уточнение координат узлов при структурном анализе.

11.3. Получение нейтронограмм и основные применения нейтронографии

Источником тепловых нейтронов служит ядерный реактор, из которого коллиматор длиной 0,5-1,5 м, вставленный в защитную оболочку реактора, вырезает пучок «белых» нейтронов, т. е. нейтронов, имеющих непрерывный спектр энергий с максимумом при $\varepsilon = 3/2$ кТ.

Выходящий пучок манохроматизируется отражением от кристалла. Наилучшим кристаллом (с наибольшей светосилой) является кристалл Ве, но из него трудно вырастить крупные кристаллы. Поэтому чаще всего используют в качестве монохроматоров монокристаллы Си, Рь или кремнистого железа. С помощью монохромавырезается интервал длин пучка тора из падающего монохроматизации 0.15 А. т. е. степень около волн Δλ/λ ≈ 0,1, что на два порядка больше спектральной ши-Поэтому разрешение на рины рентгеновской линии. значительно хуже, чем на рентгенонейтронограммах граммах, а точность измерения межплоскостных расстояний по нейтронограммам не лучше 0,1 А. Недавно сот-А. Соменков, (B. им. Курчатова ИАЭ рудники С. Ш. Шильштейн) предложили конструкцию двойного монохроматора, который улучшает степень монохроматизации и соответственно точность измерения периодов в 1,5-2 раза.

Монохроматизированный пучок нейтронов направляется на образец, установленный на оси гониометра нейтронного дифрактометра (рис. 11.5). Интенсивность пучка нейтронов, попадающих на образец, составляет ~ 10² нейтр/мм² с. Для сравнения отметим, что в электроно-

графе интенсивность пучка 10⁹ электр/(мм² · c), а в дифракторентгеновском $\text{KBAHT}/(\text{MM}^2 \cdot \text{C}).$ метре 10^{6} Если учесть, что интенсиврассеянного излученость ния нейтронов значительно меньше, то понятно, понейтроночему получение грамм в интервале углов 🕈 от 0 до 45° требует от 10 до 100 ч.

Рассеянные образцом нейтроны регистрируют счетчиком, наполненным парами BF_3 , содержащими значительное количество изотопа ¹⁰В. После захвата нейтрона испускается α -частица в соответствии с реакцией ¹⁰В $+n_0 \rightarrow TLi_+\alpha$.

Эта частица вызывает ионизационный эффект, что



Рис. 11.5. Схема нейтронного дифрактометра:

1 — коллиматор; 2 — монохроматор; 3 — защита из парафина; 4 — защита та из свинца; 5 — образец; 6 — гониометр; 7 — детектор; 8 — кадмиевая заслонка приводит к электрическому разряду и, следовательно, к регистрации нейтрона. Чтобы эффективность счетчика была 70—80 %, его изготавливают длиной около 0,5 м. Вместе с защитой из свинца, парафина и карбида бора такой детектор весит до 100 кг, а весь нейтронный дифрактометр («нейтронный спектрограф») — несколько тонн. Понятно, что применяется подобная техника только для решения таких задач, которые нельзя или очень затруднительно изучать другими дифракционными методами.

1. Нейтронографический метод позволяет устанавливать в кристалле взаимное расположение атомов, принадлежащих соседям по периодической системе, что невозможно при электронографических исследованиях и с большим трудом, лишь в некоторых случаях, выполнимо с помощью рентгеновских лучей.

Из работ такого типа наиболее существенны исследования упорядоченных твердых растворов.

При упорядочении фазы FeCo (по типу CsCl) на рентгенограмме должны появиться сверхструктурные линии, интенсивность которых совершенно ничтожна, как это следует из подсчета структурных множителей.

Для «основных» линий этой фазы (т. е. таких, которые присутствуют и на рентгенограммах неупорядоченного твердого раствора) структурный множитель $F^2 \approx 16 (z_{\text{Fe}} + z_{\text{Co}})^2 \approx 16 (26 + 27)^2 = 41000$, для сверхструктурных $F^2 \approx 16 (z_{\text{Co}} - z_{\text{Fe}})^2 = 16$.

Следовательно, сверхструктурные линии на рентгенограмме упорядоченной фазы FeCo на три порядка слабее основных и могут быть выявлены (но, конечно, без количественного измерения интенсивностей) лишь путем применения очень тонких и сложных методов исследования.

Несмотря на соседство кобальта и железа в периодической системе элементов, ядерные амплитуды рассеяния нейтронов этими элементами резко различны:

$$b_{\rm Fe} = 0,96 \cdot 10^{-11}$$
 MM; $b_{\rm Co} = 0,28 \cdot 10^{-11}$ MM;
 $\frac{F_{\rm cbepxctp}^2}{F_{\rm och}^2} = \frac{16 (0,96 - 0,28)^2 \cdot 10^{-22}}{16 (0,96 + 0,28)^2 \cdot 10^{-22}} = \frac{0,34}{1,54} = 0,2.$

Следовательно, сверхструктурные линии, например (100), (111), (210), на нейтронограмме FeCo лишь в несколько раз слабее основных (рис. 11.6). При нейтронографическом исследовании χ -фазы системы Fe — Cr — Мо с упорядоченным расположением атомов в сложной решетки типа α = Мп удалось найти местоположения атомов железа и хрома, атомные функции рассеяния рентгеновских лучей для которых различаются лишь на 8%, в то время как амплитуда рассеяния нейтронов железом ($b = 0.96 \cdot 10^{-11}$) почти втрое боль-



Рис. 11.6. Нейтронограмма фазы FeCo в упорядоченном (а) и неупорядоченном (б) состояниях

ше амплитуды рассеяния хромом ($b = 0,35 \cdot 10^{-11}$); успешно расшифрованы до конца и сложные упорядоченные структуры σ -фаз в сплавах. Ni — V ($b_{Ni} = 1,03 \cdot 10^{-11}$, $b_V = -0,05 \cdot 10^{-11}$), Fe — V и Mo — Cr.

Многие нейтронографические работы связаны с изучением упорядочения в ферритах типа шпинели, катионы которых принадлежат элементам, мало различающимся по атомным номерам.

2. Нейтронография широко используется для определения положения легких атомов в соединениях, содержащих тяжелые атомы. Дело в том, что амплитуды ядерного рассеяния нейтронов для водорода (дейтерия), углерода, азота сравнимы по величине с амплитудами для Fe, Nb, Mo, W и т. д. (см. приложение 14).

В решении подобных задач бессильны рентгеновский и электронографический методы.

Методами нейтронографии изучены структуры сотен таких соединений. Определено местоположение атомов водорода в многочисленных гидридах, аммониевых солях и кристаллах льда; бериллий и алюминий выявлены в сочетании с такими тяжелыми атомами, как вольфрам и торий (например, в соединениях WBe₁₃, WAl₁₃, AlTh₂).

В качестве примера рассмотрим определение положения атомов водорода (дейтерия) в соединении Nb₄D₃ после упорядочения при температуре 100 К (по данным В. А. Соменкова, В. Ф. Петрунина, С. Ш. Шильштейна, 1962). Атомы Nb образуют тетрагональную подрешетку с $a=a_0\sqrt{2}$ и $c=a_0$ (a_0 — период решетки чистого Nb) и расположены в вершинах и по центрам граней элементарной призмы. Такую же подрешетку образуют металлические атомы и в соединении NbD.

Однако анализ нейтронограммы, снятой при 100 К (рис. 11.7), выявил наличие дополнительных пиков по



Рис. 11.7. Нейтронограмма поликристаллического образца $\mathrm{Nb}_4\mathrm{D}_3$ при при 100 К



Рис. 11.8. Удвоенная г. ц. т. решетка Nb₄D₃. Атомы дейтерия (черные кружки), вакансии (штриховые кружки). Атомы Nb находятся в вершинах и цевтрах граней каждого октанта

сравнению с нейтронограммой NbD, которые не могли быть проиндицированы в ячейке NbD. Их удалось проиндицировать в удвоенной по всем направлениям ячейке NbD. Анализ индексов и интенсивности дополнительных линий показал, что структура Nb₄D₃ характеризуется упорядоченным положением атомов дейтерия и вакансий в тетрапорах (рис. 11.8), в то время как в ячейке NbD атомы дейтерия занимают тетрапоры статистически. Таким образом, при понижении температуры происходит упорядочение в расположении атомов водорода (дейтерия), которые удалось обнаружить только нейтронографически.

Как отмечалось выше, некоторые ядра рассеивают нейтронные волны без изменения фазы. Амплитуде рассеяния таких ядер приписывают отрицательное значение. Это явление позволяет в ряде случаев определить положение легких атомов по нейтронограмме, максимумы



Рис. 11.9. Нейтронограмма поликристаллического образца Zr_{0,38} Ti_{0,62} D_{1.99}; λ=1,09 Å

которой связаны только с положением в ячейке легких атомов. При этом используют метод нулевой матрицы, предложенной С. Сидху, идея которого состоит в том, что изучению подвергают смесь из изотопов одного элемента или твердый раствор такого состава, что суммарная амплитуда ядерного рассеяния равна нулю (атомы должны распределены статистически). Например, bri= быть $=-0,38\cdot10^{-11}$ мм, а $b_{zr}=0,62\cdot10^{-11}$ мм, значит, твердый раствор, состоящий из 62 % (ат.) Ті и 38 % (ат.) Zr, будет иметь амплитуду $b = [0,62(-0,38) + 0,38 \cdot 0,62] \times$ ×10-11=0 и I=0. Если в такой твердый раствор ввести легкие атомы, то интенсивность максимумов на нейтронограмме будет зависеть только от положения легких атомов.

Метод нулевой матрицы успешно применен для определения положения атомов водорода (дейтерия) в ячейке дигидрида Zr (Ti). Рентгеновские эксперименты выявили, что соединение имеет тетрагонально искаженную решетку (c/a=0,948), атомы металла находятся в позициях F. Атомы водорода могут внедряться либо попарно в октаэдрические промежутки, либо по одному в тетраэдрические. Расчет интенсивностей показал, что (в сплаве Ti—Zr с нулевой матрицей) в первом случае на нейтронограмме отсутствуют только линии с индексами разной четности, а во втором, кроме этих, отсутствуют и линии с нечетной суммой индексов. Нейтронограмма, снятая со сплава с нулевой матрицей (рис. 11.9), показывает, что водород в гидриде Zr (Ti) находится в тетраэдрических порах, так как присутствуют линии только с четными индексами.

По существу картину, соответствующую фазам с нулевой матрицей, дают соединения ванадия, так для этого элемента $b = -0.05 \cdot 10^{-11}$ мм.

В. Н. Быков применил идею нулевой матрицы (но с рассеянием металлической подрешеткой, отличным от нуля) для того, чтобы определить местоположение атомов углерода в аустените. Даже при насыщении аустенита углеродом до 1,5 % (по массе), т.е. до 6,5 % (ат.), вклад углерода в структурную амплитуду оказывается недостаточным.

Соотношение амплитуд рассеяния нейтронов углеродом b_C и металлом (железом) b_{Fe} равно

$$\frac{p_{\rm C} b_{\rm C}}{p_{\rm Fe} \cdot b_{\rm Fe}} = \frac{0,065 \cdot 0,66}{0,935 \cdot 0,98} = \frac{0,043}{0,92} = 0,047,$$

где $p_{\rm C}$ и $p_{\rm Fe}$ —концентрации углерода и железа. Картина существенно изменяется при сильном легировании аустенита марганцем, содержание которого в образцах составило 34 % (ат.). В этом случае

 $\frac{p_{\rm C} b_{\rm C}}{p_{\rm Fe} b_{\rm Fe} + p_{\rm Mn} b_{\rm Mn}} = \frac{0,065 \cdot 0,66}{0,595 \cdot 0,96 - 0,36 \cdot 0,37} = \frac{0,043}{0,44} \approx 0,10.$

Таким образом, благодаря введению в сталь марганца удалось удвоить относительное значение вклада углерода в структурную амплитуду рассеяния нейтронов аустенитом и сделать этот вклад ощутимым.

Результаты подсчетов структурного множителя, которые были выполнены для линий 420 и 331 высокомарганцовистого аустенита с одним и тем же множителем повторяемости, приведены ниже:

HKL .			•	420	331
Атомы	углерода	•		4,4/2,0*	2,0/3,1*

В числителе — в октаздрических порах, в знаменателе — в тетраздрических порах.

Как видно из рис. 11.10, измеренная интенсивность линии (420) выше интенсивности (331); следовательно, углерод аустенита распределен в октаэдрических промежутках решетки.

3. В связи с большой проникающей способностью нейтронов нейтронография иногда применяется для изучения текстуры по всей толщине массивного образца.



Рис. 11.10. Нейтронограмма высокомарганцовистого аустенита

Например, проведен анализ преимущественной ориентировки в образце железа толщиной 25 мм. В отличие от рентгенографического исследования нейтронографический анализ показал распределение ориентаций не только для приповерхностного слоя, но и для всего объема образца.

Интересным примером, показывающим ограничения и взаимное дополнение результатов структурного анализа с использованием дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов, является расшифровка структуры Nb₄N₃.

Рентгенографически Б. Брауэр, Дж. Яндер было показано, что атомы Nb образуют тетрагональную решетку с $c/a \approx 0.98$. Локализовать положение атомов азота из-за их малого вклада в интенсивность не удалось.

Н. Терао в 1965 г. электронографически было обнаружено существование сверхструктурных отражений. На основе анализа индексов интерференции линий была определена пространственная группа *I4/mmm* с *a* = =4,382 Å и *c* = 8,632 Å (вдвое больше, чем по рентгеновскому определению) и базис: Nb [[01/20; 1/200; 1/20 1/2; 01/21/2; 00z, 00—z; 1/21/2+z; 1/21/21/2-z]], N [[000; 1/21/21/2; 01/21/4; 1/201/4; 1/203/4; 01/2 3/4;]]. Из-за невысокой точности электронографического определения интенсивности величину параметра z не удалось уточнить и ее приняли равной 1/4, что согласовывалось с анализом поля индексов существующих отражений.

В 1971 г. А. Ю. Червяков, В. А. Соменков, Я. С. Уманский, С. Ш. Шильштейн нейтронографическим исследованием из анализа интенсивностей сверхструктурных отражений установили, что для полностью упорядоченного расположения атомов азота z=0,2542, т.е. атомы ниобия смещаются из-за несимметричного окружения атомами азота в сторону вакансий.

4. Магнитаная нейтронография. Как уже указывалось, нейтроны испытывают магнитное рассеяние на магнитных моментах атомов. Это рассеяние широко используется для исследования магнетиков — веществ, междунаправлениями магнитных моментов атомов которых имеется корреляция. Магнитная нейтронография установила существование новых типов магнитных структур: антиферромагнетики и ферримагнетики.

Химическая структура фазы характеризуется элементарной ячейкой определенного размера и с определенным базисом. Если у атомов имеется разная, но упорядоченная ориентация магнитных моментов, то такие атомы, с точки зрения рассеяния нейтронов, структурно не идентичны. Поэтому в магнетиках различают химическую и магнитную элементарные ячейки.

В ферромагнетиках магнитные моменты атомов (при температуре ниже точки Кюри) ячейки параллельны. Таким образом, в этих соединениях магнитная и химическая ячейки совпадают.

В антиферромагнетиках при температуре ниже температуры Нееля магнитные моменты атомов антипараллельны, но суммарный магнитный момент химической ячейки не равен нулю, а магнитной — равен. Магнитная ячейка больше химической, поэтому на нейтронограмме появляются дополнительные брэгговские максимумы чисто магнитного происхождения, которые исчезают при нагреве выше температуры Нееля. На рис. 11.11 показаны нейтронограммы антиферромагнетика MnO, снятые при двух температурах (температура Нееля 120 К). В закиси марганца MnO с решеткой типа NaCl имеются три типа частиц, по-разному рассеивающих нейтроны: ионы O²⁻, не имеющие магнитного момента, и два сорта ионов Mn²⁺ с антипараллельными магнитными моментами. Ниже точки Нееля, т.е. при упорядоченном размещении ионов марганца с антипараллельными спи-



Рис. 11.11. Нейтронограммы поликристалла МпО, снятые при температурах ниже (80 К) и выше (293 К) антиферромагнитной точки Нееля (120 К)

нами, эти ионы образуют две вставленные одна в другую «подрешетки», рис.11.12. Возникает сверхструктура с периодом, вдвое большим, чем период выявляемой рентгенографически структуры.

По существу нейтронография — это единственный прямой метод доказательства упорядочения взаимной ориентировки спинов в антиферромагнетиках.

Типичными антиферромагнетиками являются FeO, FeS, MnF₂, $\gamma =$ Mn.

В ферримагнетиках магнитные моменты атомов одной подрешетки не компенсируют полностью намагниченность другой подрешетки. Поэтому они обладают остаточной намагниченностью. Такие вещества — ферриты — широко используются в радиотехнике для изготовления сердечников катушек индуктивностей.

На нейтронограммах ферримагнетиков также появляются дополнительные линии (магнитная ячейка не совпадает с химической), которые исчезают (из-за исчезновения магнитной ячейки) выше температуры Кюри*.



Рис. 11.12. Элементарная ячейка магнитной сверхструктуры антиферромагнетика MnO (содержит 8 кристаллических ячеек); иовы O²⁺ (черные малые кружки) и Mn²⁺ (светлые кружки) образуют одну подрешетку; Mn²⁺ (черные большие кружки) образуют вторую подрешетку

Именно с помощью нейтронографии были получены прямые доказательства существования ферримагнитных структур.

Отделение интенсивности магнитного рассеяния от суммарного ядерного и магнитного на нейтронограммах можно провести, либо рассчитав интенсивность ядерного рассеяния по известной (из других дифракционных методов) кристаллохимической структуре образца и вычтя ее из суммарной интенсивности, либо сопоставив нейтронограммы, снятые при температурах выше и ниже точки Кюри (Нееля). Наконец, для ферромагнетиков можно снять нейтронограмму без и с магнитным полем, которое так ориентирует магнитные моменты доменов [параллельно вектору рассеяния, см. (11.5)], что интенсивность магнитного рассеяния равна нулю.

Выделив так магнитное расеяние, можно найти зависимость амплитуды магнитного рассеяния $f_p^{\text{вн}}$ от sin θ/λ и, используя выражение типа (6.2), определить электронную плотность магнетоэлектронов, т. е. внешних электронов. Такое исследование позволяет найти распределение электронов в кристаллах ферромагнетиков и

^{*} Тепловое движение атомов разрушает упорядоченную ориентацию моментов.

парамагнетиков между зоной проводимости s_n и зоной d_{n-1} (например, между зонами 3d и 4s у переходных металлов первого большого периода).

М. А. Изюмову и Р. П. Озерову удалось установить, что это распределение для первого большого периода отличается от распределения электронов в свободных атомах. Так, в кристалле железа на атом приходится ~7.4 3 d-электрона и 0,6 4 s-электрона (вместо шести и двух соответственно в свободном атоме). По данным о магнитном рассеянии число 3*d*-электронов на атом в кристаллах ферромагнетиков больше, чем их число в свободных атомах, а число 4s-электронов меньше. При образовании кристаллической решетки часть 4s-электронов переходит на 3d-полосу.

Результаты анализа картины магнитного рассеяния нейтронов важны не только для теории магнетизма, но и для учения о строении атома, о природе межатомного взаимодействия в кристаллах.

Задания к гл. 11

1. Рассчитать длину волны электронов (без учета и с учетом релятивистской поправки) при ускоряющем напряжении 50 кВ (75 и 100 кВ).

2. Найти длину волны тепловых нейтронов, соответствующую максимуму распределения по энергиям при температуре 0°С (100 °C).

3. Ќаков порядок величины толщины слоя, участвующего в рассеянии, необходимого для получения дифракционной картины, достаточной интенсивности при дифракции электронов, рентгеновских лучей и тепловых нейтронов?

Объяснить, с чем связано различие в толщине слоя.

4. Построить схему электронограммы поликристалла серебра $(\lambda L = 30 \text{ Å} \text{ мм}, \text{ размер пленки } 6 \times 9 \text{ см}).$

5. Построить схему электронограммы кристалла никеля а-железа для условий задачи 11.4, если направление пучка электронов совпадает с [110] ([111]). Указание: провести построение только для нулевой сетки ОР.

6. Найти ширину первых трех линий (в мм) на электронограмме никелевого катализатора с размером кристалликов 5 нм (λL= =30 Å \times MM, U=50 kB).

первых линий 7. Оценить отношение интенсивностей двух (1100/1110) на рентгенограмме и нейтронограмме упорядоченной фазы β'-CuZn (структурный тип — CsCl).

Указание: считать, что І_{НКL}=kF²_{НКL}р_{НКL}, влиянием тепловых колебаний атомов пренебречь.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ. И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

12.1. Описание атомной структуры простых (одноатомных) жидкостей и методы их анализа

Дифракция рентгеновских лучей при их прохождении через вещество позволяет получить представление о взаимном расположении атомов вещества. Эта задача решается строго и практически однозначно в отношении характеристик дальнего порядка как простого, так и сложного по составу, но упорядоченного кристаллического вещества. Несколько более сложным образом (и потому не всегда однозначно) анализ дифракции дает статистически усредненные характеристики ближайших окружений атомов в кристаллах сложного состава (ближний композиционный порядок). Анализ центрального или малоуглового рассеяния позволяет исследовать неоднородности в распределении электронной плотности как в случае агломерата высокодисперсных частиц с произвольной внутренней структурой, так и в случае пористого тела (кристаллического или аморфного), содержащего включения или, наоборот, пустоты.

Анализ жидкостей и аморфных твердых тел дифракционными методами имеет ту же физическую основу, что и анализ кристаллов, различие определяется только способами описания атомной структуры и соответственно теми характеристиками структуры, которые возможно получить в рамках данного способа описания.

Дебай предложил для количественного описания интенсивности «радиальную функцию межатомных расстояний» W(R), которая подробно рассмотрена в п. 3 гл. 8.

Принс и Цернике использовали функцию $\rho(R)$ — радиальную функцию атомной плотности, показывающую число атомов в единице объема на расстоянии R от начала координат.

В настоящее время для описания структуры аморфных материалов применяют функцию радиального распределения (ФРР), равную $4\pi R^2 \rho(R)$, или функцию $G(R) = 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_0] = 4\pi R^2 \Delta \rho$ (ρ_0 среднее по образцу число атомов в единице объема). При этом и R интерпретируется как радиус координационной сферы. Представления о ФРР и координационных сферах можно использовать и для описания кристаллического вещества (рис. 12.1).

Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей $I(\overline{K})$, монохроматизированных отражением от кристалла, должна быть «очищена» от комптоновского рассеяния, а также исправлена на абсорбционный и поляризационный факторы. Таким образом, удается получить изменения структурного фактора с вектором дифракции \overline{K} (рис. 12.2). Полученные так интенсивности рассеяния анализируют с помощью выражения (8.15), вычисляя величину

$$a(\overline{K}) = I(\overline{K})_{\text{HCMP}}/Nf^2(\overline{K}) = 1 + 4\pi \int_0^\infty R^2 \left[\rho(R) - \rho_0\right] \frac{\sin \mu R}{\mu R} dR^*,$$

причем значения f следует определять с учетом дисперсионных по-

* Напомним, что $\mu = 4\pi |\overline{K}|$.

Ряд максимумов $a(\vec{K})$ определяется рядом максимумов функции sin $(\mu R)/\mu R$. Легко показать, что эти максимумы соответствуют значениям $\mu R = 7,73$; 14,06; 20,46; ... Отсюда $R_1 = 7,73/(\mu_1)_{max} = -0.615\lambda/\sin \vartheta_{1max}$.

Величина R_1 , определяемая из положения первого максимума кривой $a(\overline{K})$, близка к величине кратчайшего межатомного расстояния для расплавов металлов, кристаллизующихся в типичных металлических структурах. Сравнение рассчитанных по формуле (12.1) значений кратчайших расстояний и определяемых по формуле Вульфа—Брэгга межплоскост-

Бульфа – Брята межникоскостных расстояний для первой линии дает $R_1 = 1,23d_1 = 1,23d_1 = 1,23\lambda/2 \sin \vartheta_{1max}$.



Рис. 12.1. Размещение атомов в кристаллической г. ц. к. решетке в представлении координационных сфер (показаны восемь сфер, масштаб выбран по отношению $R_i/2r_0$, где r_0 — атомный радиус)



Рис. 12.2. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей (структурный фактор) для расплавленного железа:

1 — при 1550 °С; 2 — при 1750 °С; 3 — теоретическая зависимость для независимого рассеяния на частицах. Вертикальные отрезки — положения дифракционных максимумов для кристаллического состояния в о.ц.к.-(сплошные отрезки) и в г.ц.к-модификациях (штриховые) (А. А. Ватолин, В. А. Пастухов)

Ширина и высота максимумов кривой a(K) качественно характеризует степень упорядоченности расположения атомов, но для получения количественных характеристик — координационных радиусов и координационных чисел — требуется переход от распределения $a(\overline{K})$ к ФРР (рис. 12.3) или связанной с ней характеристики (см. 8.16)

$$G(R) = \frac{2R}{\pi} \int_{0}^{\infty} \mu \left[I(\overline{K}) / N j^2(\overline{K}) - 1 \right] \sin(\mu R) \ d\mu. \qquad (12.2)$$

Положения максимумов ФРР непосредственно определяют координационные радиусы, т. е. наиболее вероятные относительные положения атомов, площадь максимума дает среднее число атомов на соответствующей координационной сфере. Практически задача определения координационного числа решается для первой координационной сферы, т. е. для ближайших соседств атомов. Задача определения площади максимума осложняется перекрытием максимумов ФРР. Для выделения площади первого максимума можно зеркально отразить левую ветвь кривой.



Рис. 12.3. Функция радиального распределения для расплавленного железа при температуре, °С:

1 — 1550; 2 — 1750; 3 — пары

12.2. Структура аморфных металлов и сплавов

Представленные на рис. 12.4 результаты анализа рассеяния рентгеновских лучей металлическим расплавом, а также аморфными металлическими фазами, образованными конденсацией из пара и затвердением расплава, являются типичными и обнаруживают много общего.

Кривые $I(\overline{K})$ для твердых аморфных металлических фаз, как правило, отличаются от соответствующих кривых для жидкого состояния тем, что второй максимум имеет усложненный вид («плечо» или подпик). Это отражается на кривых радиального распределения в расщеплении второго максимума. Эти особенности, а также некоторое смещение максимумов I(K) и G(R) или W(R) могут быть объяснены различием температур, при которых проводятся измерения (в случае сплавов Ag—Cu температуры различались на 800 °C).

Положение первого пика кривых радиального распределения R_1 может быть принято как мера межатомных расстояний. Почти для всех рассмотренных систем (осажденное из пара железо, жид-козакаленные $Rd_{80}Si_{20}$, Ni—P и тройные сплавы Fe—P—C, Fe—Pd—P, Ni—Pd—B) отношение R_2/R_1 близко к 1,7.

Координационные числа, определенные по площади под первым пиком ФРР $4\pi R^2 \rho(R)$, во всех случаях (кроме аморфного железа) оказались равными ~12±1, т. е. больше, чем для жидких металлов.

Для анализа атомной структуры сплавов, которые содержат существенно различающиеся компоненты (прежде всего сплавов переходных металлов с такими элементами, как углерод, фосфор, бор, кремний), крайне важно определить положение атомов разного сорта, так как это может пролить свет на природу аморфизирующего влияния этих добавок. Поскольку рассеивающая способность этих атомов в обычной постановке рентгеновского эксперимента слишком мала, то представляет большой интерес применение дифракции нейтронов, а также использование особых условий рентгеновского эксперимента, способствующих увеличению вклада этих атомов в рассеяние. Вклад атомов фосфора в рассеяние нейтронов соизмерим с вкладом атомов кобальта. Поэтому положение первого максимума функции G(R) на рис. 12.5, а определяет расстояние между атомами Со—Р, и это расстояние оказывается существенно меньшим, чем расстояние между атомами Со—Со на рис. 12.5, б полученное по картине рассеяния рентгеновских лучей. В случае рентгеновских лучей возможно построение парциальных функций распределения интенсивности I(K) для разных пар атомов с ис-



Рис. 12.4. Приведенные функции радиального распределения $G(R) = 4\pi R \Delta \rho(R)$ для расплава Ag+50 % (ат.) Си, для осажденной из пара аморфной пленки сплава Ag+ +45 % (ат.) Си и для закаленного из жидкого состояния сплава Pd₈₀Si₂₀. (W. Lukens, C. Wagner)



Рис. 12.5. Приведенные функции радиального распределения, полученные для сплава Со—Р из анализа рассеяния: a — нейтронов; b — рентгеновских лучей. Анализируемая область в обоих случаях одинакова: $I(\overline{K}) = 1,6$ нм (G. Gargell)

пользованием, различия дисперсионных поправок при специальном подборе излучения.

Анализ соседств атомов разного сорта возможен из рассмотрения тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей. Полученные этим методом данные для аморфных сплавов DyFe₂ и TbFe₂ сопоставлены с данными, полученными из анализа рассеяния рентгеновских лучей. Расстояния между атомами Fe—Fe соответственно 2,40 \pm 0,07 и 2,54 \pm 0,05 Å; между атомами Dy—Fe 2,64 \pm 0,15 и 3,02 \pm 0,05 Å. Координационные числа Fe—Fe 5,2 \pm 1,8, Dy—Fe 7,1 \pm 1.

Задания к гл. 12

1. Описать в представлении о функции радиального распределения плотности структуру металла в кристаллическом состоянии г. ц. к. (дать график $N_i(R_i)$.

2. Сравнить значения плотности по коэффициентам заполнения объема шаровых структур в плотнейшей (г. ц. к.) упаковке, в упаковке о. ц. к. и в хаотической упаковке шаров по Берналу.

3. Назвать несколько систем бинарных сплавов, в которых может возникать аморфная структура при закалке из жидкого состояния.

Часть 2

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Раздел I РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИТЫХ. ДЕФОРМИРОВАННЫХ И ОТОЖЖЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Глава 13 Рентгенографический анализ преимущественных ориентировок (текстур)

Латинский термин *textura* означает «ткань, структура». Исторически сложившееся применение этого термина связано с понятием о теле, имеющем анизотропную упорядоченную структуру составных частей. Таким образом, текстура — это преимущественная ориентация отдельных зерен в поликристалле или молекул в твердых телах (аморфных, полимерах), а также в жидких кристаллах.

Текстура возникает во всех случаях, когда имеется преимущественная направленность внешних сил, действующих на тело. Например, при затвердевании расплава — это направление отвода тепла, при электролизе направление электрического тока, в случае пластической деформации — направления изменения размеров. Текстура может образовываться даже при прессовании порошков. Практически при всех технологических воздействиях на материал возникает текстура.

В случае кристаллических матерналов наличие текстуры приводит к тому, что зерна в них ориентированы не хаотично, а располагаются так, что вдоль некоторых внешних направлений или плоскостей располагаются определенные кристаллографические направления или плоскости некоторого количества кристаллов, составляющих поликристалл.

Текстура приводит к тому, что поликристаллические материалы становятся анизотропными, так как нарушается хаотическая ориентировка кристаллов, которая оп-

ределяла одинаковое среднестатистическое значение свойств в любом направлении.

Знание текстуры позволяет рассчитать свойства поликристаллического материала из свойств монокристаллов. В ряде случаев текстура благоприятно влияет на эксплуатационные и технологические свойства материалов: кубическая текстура листов трансформаторной стали снижает потери электроэнергии, благопрятная текстура стальных листов увеличивает способность их к глубокой вытяжке, текстура, создаваемая в листовых пружинных материалах, повышает предел упругости вдоль направления прокатки и т. д. Иногда текстуру, наоборот, стараются устранить, чтобы получить изотропный материал.

13.1. Классификация текстур и их представление с помощью полюсных фигур

Все многообразие текстур можно классифицировать в соответствии с симметрией пространственного распределения ориентировок зерен.

Аксиальная (неограниченная или осевая) текстура является простейшим типом и характеризуется тем, что определенные кристаллографические равноценные направления типа $\langle uvw \rangle$, называемые осью текстуры, во всех зернах параллельны некоторому внешнему направлению (оси ориентировки). Таким образом, зерна материала с осевой текстурой занимают в пространстве такие ориентировки, которые получались бы вращением одного кристаллита вокруг оси текстуры. Это встречается в тянутой проволоке, электролитических покрытиях, слитках и т.д. Ориентацию зерен в текстурованном поликристалле можно изобразить с помощью прямой полюсной фигуры (ППФ), т.е. гномостереографической проекции определенного семейства плоскостей {*hkl*} во всех зернах поликристалла на выбранную плоскость образца. На рис. 13.1, *a*, *б*, оси текстуры с нормалью к отражающим плоскостям составляет ρ .

Текстура конусного волокна (спиральная) характеризуется, тем, что направления $\langle uvw \rangle$ образуют вокруг оси ориентировки коническую поверхность с углом полураствора φ . Если $\varphi = 0$, то получается аксиальная текстура, при $\varphi = 90^{\circ}$ текстуру называют кольцевой. Та-

кой текстурой могут обладать ориентированные пленки металла, напыленного на трубчатые изделия. ППФ спиральных текстур похожи на ППФ аксиальной текстуры, но ширина «полосы» возможных ориентировок равна 2ρ, где ρ—угол, образуемый <uvw> и нормалью к плоскости (HKL).



Рис. 13.1. Вид ППФ материала с аксиальной текстурой: *a* — идеальная текстура; *б* — текстура с углом рассеяния Δρ



Рис. 13.2. Вид ППФ материала с ограниченной текстурой при ориентировке (211) [011]

Ограниченная текстура (текстура прокатки) характеризуется тем, что определенные направления < uvw > и плоскости $\{hkl\}$ во всех зернах параллельны. Такая текстура встречается, например, в листовых прокатанных материалах, где $\{h, k, l\}$ параллельны плоскости, а < uvw > — направлению прокатки. В таких текстурах зерна не имеют ни одной вращательной степени свобо-

ды. Обычно для них характерен большой угол рассеяния. Вид ППФ ограниченной текстуры показан на рис. 13.2.

Указанные типы текстур могут быть многократными, когда в образце имеется несколько типов преимущественной ориентировки зерен, т.е. несколько компонент текстуры, которые характеризуются разной силой, пропорциональной доле зерен в той или иной ориентировке.

13.2. Рентгеноанализ аксиальных текстур

Как было показано в гл. 9, узел HKL ОР поликристалла представляет собой сферу радиуса $1/d_{HKL}$. Однако при наличии в материале аксиальной текстуры анизотропия в распределении ориентировок приводит к тому, что узел ОР вырождается в систему параллельных окружностей, число которых равно количеству разных по значению углов ρ , образуемых нормалями к семейству {*hkl*} с осью текстуры $\langle uvw \rangle$. На рис. 13.3 показана одна из таких окружностей.

Теперь сфера распространения раднусом $1/\lambda$ (метод поликристалла) пересечет узел *HKL* ОР не по окружности, а только в двух точках (рис. 13.3*). Следовательно, дифрагировавшие лучи пересекут плоскую пленку 2 не по окружности, а лишь в двух точках 7, а рентгенограмма материала с аксиальной текстурой, полученная методом прямой съемки, будет иметь вид, показанный на рис. 13.4. На месте дебаевского кольца 3 остаются только дужки, длина которых тем меньше, чем меньше рассеяние текстуры. Эти дужки называют текстурными максимумами.

Если в обозначить угол между направлением на центр текстурного максимума и проекцией оси ориентировки (оси текстуры) на пленку, то из сферического прямоугольного треугольника с дугами в, в и р (рис. 13.3) следует:

 $\cos \rho = \cos \vartheta \cos \delta$.

(13.1)

Впервые этот результат был получен Н. Е. Успенским и С. Т. Конобеевским. Таким образом, анализ аксиальной текстуры требует расчета угла ϑ по известным длине волны и периодам кристаллической решетки. Например, для кубических кристаллов $\sin \vartheta_{HKL} = \lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}/2a$ и для прямой съемки на плоскую пленку tg $2\vartheta = D/2A$ (рис. 9.23, б).

Теперь по рентгенограмме (рис. 13.4) можно определить значения углов δ для отражений от плоскостей с известными индексами {*hkl*} под известным углом Ф. Зная

^{*} На самом деле при одном значении угла ρ наблюдаются четыре пересечения сферы распространения с двумя окружностями узла *HKL* OP, полученными для нормалей к (*hkl*) и (*hkl*). Если $\rho = = 90$, то таких пересечений два.



Рис. 13.3. Схема образования рентгенограммы в случае идеальной аксиальной текстуры:

1 — ось проволоки; 2 — пленка; 3 — дебаевское кольцо; 4 — сфера-узел ОР нетекстурованного материала; 5 — узел ОР материала с идеальной аксиальной текстурой; 6 — сфера Эвальда; 7 — текстурные максимумы



Рис. 13.4. Вид рентгенограммы материала с акснальной текстурой (молибденовая проволока, медное излучение)

 ϑ и δ , по формуле (13.1) находят ρ . Дальнейший анализ сводится к определению индексов оси текстуры [*uvw*], используя известные выражения для угла между двумя направлениями (раздел 1).

Например, для кубических кристаллов угол ρ между нормалью к плоскости (*hkl*) и направлением [*uvw*] определяется выражением

$$\cos \rho = (Hu + Kv + Lw)/(\sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \times \sqrt{u^2 + v^2 + w^2})$$
(13.2)

Для известных hkl подбирают такие значения u, v и w, чтобы $\cos \rho$ из выражения (13.2) был близок к значению, определенному экспериментально по уравнению (13.1). Обычно анализ ведут по двум первым линиям с разными HKL независимо, чтобы однозначно найти индексы оси текстуры $\langle uvw \rangle$.

Степень совершенства текстуры $\Delta \rho$ можно определить по полуширине текстурных максимумов $\Delta \delta$ (в угловых единицах) из выражения, получаемого дифференцированием по ρ и δ формулы (13.1):

 $\Delta \rho = (\sin \delta \cos \vartheta / \sin \rho) \Delta \delta.$

Построение ППФ материалов с аксиальной текстурой обычно не проводят, так как это не дает никакой дополнительной информации.

Анализ акснальной текстуры целесообразно проводить по линиям с малыми индексами в связи с тем, что они обычно достаточно интенсивны и из-за малого числа плоскостей в совокупности $\{hkl\}$ могут иметь лишь 2— 3 разных значения углов ρ с осью текстуры. Это особенно важно, если степень совершенства текстуры мала. Тогда при большом числе разных значений ρ текстурные максимумы перекрываются, и дебаевское кольцо на рентгенограмме получается сплошным, как и в нетекстурованном материале.

Наряду с фотографическим методом широко применяют дифрактометрический способ определения углов р при анализе аксиальной текстуры (см. ниже). Это позволяет проводить анализ быстрее и точнее, особенно если в материале имеется несколько осей текстуры.

В металлах с о. ц. к решеткой при волочении образуется основная текстура с осью <110>, а в металлах с г. ц. к. решеткой ось проволоки совпадает с направлениями <100> и <111>.

Распределение кристаллитов в волоченой проволоке разных металлов с г. ц. к. решеткой между ориентировками <100> и <111> характеризуется следующими данными, %:

	<100>	<111>
Al	0	100
Cu	40	60
Au	50	50
Ag	75	25

Следует отметить, что для образования аксиальных текстур очень важна симметрия деформации. Любое отступление от аксиальной симметрии ведет к нарушению аксиальной текстуры. В частности, волочение стали через щелеобразную волоку приводит к образованию ограниченной текстуры.

Волочение двухфазных материалов, например эвтектик сплавов Cu — Ag, Cd — Zn, Pb — Bi и Al — Si, сопровождается возникновением в каждой фазе той же текстуры, что и в однофазном состоянии. Взаимное влияние кристаллитов разных фаз сказывается лишь на совершенстве текстуры. Если фазы обладают разной деформируемостью, то в более пластичной наблюдается более совершенная текстура. Если различие в пластичности фаз велико (Al — Si), то материал оказывается иетекстурованным.

13.3. Построение полюсных фигур с помощью текстурдифрактометра и их анализ

В настоящее время для построения полюсных фигур (ПФ) применяют дифрактометры, которые позволяют получать количественные ПФ. Если плоский образец находится на



дифрактометре в правильном фокусирующем положении (фокусировка по Брэггу — Брентано) под углом ϑ к первичному пучку, а счетчик — под углом 2ϑ к нему, то интенсивность, регистрируемая детектором, пропорциональна плотности нормалей к плоскости {*hkl*} в направлении биссектрисы угла, образуемого первичным и дифрагированным лучами, т. е. в направлении нормали к плоскости образца. Для того чтобы исследовать плотность нормалей к тем же плоскостям в других направлениях, образец поворачивают на угол а вокруг оси, лежащей на пе-
ресечении экваториальной плоскости гониометра и плоскости образца*, и на угол β вокруг нормали к плоскости образца (рис. 13.5).

Регистрируя интенсивность неподвижным счетчиком при различных значениях α и β, получают величины, про-



Рис. 13.6. Пример кривой / (β), получаемой на текстурдифрактометре

порциональные плотности нормалей на площадке сферы нормалей, составляющей углы α и β с нормалью к плоскости образца и имеющей площадь ΔφΔγ, обусловленную вертикальной и горизонтальной расходимостью первичного и дифрагированного пучков. Обычно угол lphaменяется дискретно, а β — непрерывно, и счетчик реги-стрирует серию кривых, тип которых представлен на рис. 13.6. При повороте образца на угол α его плоскость выходит из фокусирующего положения, а интенсивность, регистрируемая детектором, снижается из-за дефокусировки. Чтобы уменьшить это влияние, первичный пучок сжимают вдоль оси АВ' (рис. 13.5) до высоты 1-2 мм, а для увеличения числа кристаллитов в облучаемом объеме образцу придают либо возвратно-поступательное движение в своей плоскости, либо колебание на 1-2° вокруг оси гониометра. Тем не менее при угле наклона а>60° интенсивность все же уменьшается из-за дефокусировки. Для того чтобы ввести поправку на дефокусировку и одновременно построить количественную ПФ, в тех же условиях рентгенографируют бестекстурный образец (эталон) и вычисляют в каждой точке с коорди-

^{*} Можно поворачивать образец вокруг оси гониометра, но этот способ применяют значительно реже.

натами а и β отношение $I_{o5p}(\alpha, \beta)/I_{oT}(\alpha, \beta)$. Это отношение зависит только от полюсной плотности, т. е. плотности нормалей к плоскостям (*hkl*), а точнее оно показывает, во сколько раз полюсная плотность анализируемого образца отличается от полюсной плотности, соответствующей хаотическому распредслению зерен. Преимуществом таких количественных ПФ является то, что можно сравнивать между собой полюсные плотности разных образцов.

Образец без преимущественной ориентировки кристаллитов (бестекстурный) можно приготовить осаждением суспензии порошка исследуемого материала на подложку, прозрачную для рентгеновских лучей, или шлифовкой образца, полученного спеканием порошка.

Съемку текстурованных образцов для построения ППФ проводят на дифрактометрах общего назначения с помощью специальной текстурной приставки ГП-2 автоматических текстурдифрактометрах типа или на ДАРТ-2.0. Угол α в нем изменяется автоматически после завершения поворота образца в собственной плоскости на угол β, равный 90; 180 или 360°. При помощи электронного потенциометра записывают интенсивность на полярной диаграмме; поворот этой диаграммы синхронно связан с поворотом образца в собственной плоскости. Движение пера по каретке вдоль радиуса полярной диапроисходит синхронно с изменением угла α. граммы В зависимости от уровня интенсивности запись ведут чернилами разного цвета. Для введения поправки на дефокусировку чувствительность потенциометра автоматически изменяется в зависимости от угла α. Корректирующее устройство настраивают таким образом, чтобы интенсивность отражения от эталонного образца для всех углов α была записана чернилами одного цвета.

Интенсивность $I(\alpha, \beta)$ или величину отношения $I_{obp}(\alpha, \beta)/I_{a\tau}(\alpha, \beta)$ напосят на полярную сетку (например, сетку Болдырева), расположенную так, что центр ее совпадает с проекцией нормали к плоскости образца, а плоскость параллельна плоскости образца. Таким образом получают ППФ {*hkl*} ограниченной текстуры.

Из-за конструктивных особенностей держателя образца и из-за сильного влияния дефокусировки на интенсивность угол а при съемке «на отражение» не превышает 75°, т. е. таким методом можно построить только центральную часть ППФ. Для анализа ППФ и нахождения всех возможных ориентировок зерен следует либо достроить ППФ {*hkl*} методом «на просвет», либо получить ППФ для другой совокупности плоскостей. При съемке на просвет тонкий образец толщиной $1/(2\mu)$ помещают в тот же держатель, но его плоскость составляет угол $90-\vartheta$ с первичным пучком, и такое положение соответствует $\alpha = 90^\circ$. При

повороте образца вокруг оси гониометра α уменьшается. Для того чтобы совместить данные, полученные съемкой на просвет и на отражение, на-ДО ПОЛУЧИТЬ ЗНАЧЕНИЕ ИНтенсивностей одной и в той же точке ППФ, а также вычислить коэффициент пересчета по их отношению.

После нанесения данных на полярную сетку точки с близким значением интенсивности, например через 10 усл. ед., соединяют изолиниями и получают количественную ППФ (рис. 13.7).



Рис. 13.7. Количественная ППФ [110] прокатанного вольфрама: НП — направление прокатки, ПН поперечное направление

С помощью текстурдифрактометра можно также проводить анализ аксиальной текстуры. Если образец вырезан перпендикулярно оси ориентировки, а съемку проводят при быстром ($\sim 1 \text{ c}^{-1}$) вращении вокруг нормали к плоскости образца (для усреднения), то полученная кривая I (α) будет иметь максимум для значения $\alpha = \rho$ в выражении (13.1). Кроме того, та же кривая покажет и степень совершенства текстуры. Подобный метод анализа широко применяют для изучения текстуры экструдированных прутков.

Анализ ППФ проводят с помощью стандартных стереографических проекций (сеток Закса). Анализируемую ППФ последовательно накладывают на разные стандартные проекции кристалла той же кристаллической системы, стремясь концентричным вращением ППФ добиться того, чтобы максимумы ППФ совпали с выходами нормалей к тем плоскостям семейства {hkl} на сетке Закса, для которого данная ППФ построена^{*}. Если на какой-либо стандартной проекции такое совпадение найдено, то индексы оси стандартной проекции определяют индексы кристаллографической плоскости $(h_1k_1l_1)$, параллельной плоскости образца, а индексы направления на основном круге, с которым при этом совпадает направление оси ориентировки (например, направление прокатки), дают индексы оси текстуры $[u_1v_1w_1]$.

При наличии сложной текстуры все максимумы ППФ не совпадают с проекциями плоскостей $\{hkl\}$ на одной стандартной проекции. Тогда подбирают другую проекцию, по которой определяют ориентировки зерен $(h_2k_2l_2)[u_2v_2w_2]$, соответствующие свободным текстурным максимумам. В сложной текстуре может быть несколько ориентировок, для каждой из которых на ППФ проставляют соответствующие условные значки (рис. 13.7). Оценить долю зерен в той или иной ориентировке можно по количественным ППФ, используя высоту соответствующих текстурных максимумов.

Расчеты, которые приведены в монографии И. П. Кудрявцева, показывают, что доля зерен *j*-той ориентировки составляет

$$\omega_j = h_0 \,\sigma_x \,\sigma_y, \tag{13.3}$$

где h_0 — высота максимума полюсной плотности данной ориентировки, выраженная в долях полюсной плотности нетекстурованного образца; σ_x и σ_y — полуширина текстурного максимума *j*-той ориентировки, параллельной направлению прокатки и поперечному направлению, рад.

Последнее значение в $\sqrt{2}$ раз меньше координат xи y, при которых высота максимума уменьшается в eраз. Возможно также определить ω_j по формуле $\omega_j = V_i/V$, где V_i — объем n изолированных максимумов, соответствующих определенной ориентировке, а V объем всей полюсной фигуры. Обе величины нужно измерять в одинаковых произвольных единицах. К сожалению, данный метод требует построения полной ППФ. В табл. 13.1 приведены результаты анализа ППФ текстур прокатки для некоторых материалов.

^{*} Из-за того, что процесс прокатки симметричен относительно направления прокатки и поперечного направления, обычно строят только четверть ППФ.

Таблица 13.1. Компоненты текстуры прокатки некоторых металлов и сплавов с решетками г. ц. к. и о. ц. к.

Металл	Компоненты текстуры прокатки, $\psi \simeq 90$ %, $t = 20$ °C
Al, Ni	{112} <111>; {135} <112> (основные); {110}
Cu, Au, Pt	$\{110\} < 112 >; \{135\} < 112 > (ochobhe); \{112\} < (111) >; \{110\} < 001 >$
Ag, α=латунь (70/30), сталь 12X18Н9	{110} <112> (основные); {110} <001>
α = железо	$\{111\} < 110>; \{112\} < 110>$ (основные); $\{100\} < 110>$
Та	{100} <110>; {112} <110> (основные): {111} <112>
W	$\{100\} < 110 >; \{111\} < 110 >; \{111\} < 112 >$
Nb	$\{100\} < 110>; \}113\} \div \{115\} < 110>$ (основные); $\{112\} < 110>; \{111\} < 110>$

Количественные ППФ обладают следующими недостатками. Все ориентировки зерен, которые различаются лишь поворотом вокруг нормали к отражающей плоскости $\{hkl\}$, дают на ППФ одну точку. Действительно, для того, чтобы произошло отражение рентгеновских лучей, достаточно, чтобы выполнилось условие Вульфа— Брэгга для плоскости (hkl), но безразлично, как эта плоскость повернута вокруг нормали к ней. Кроме того, определение ориентировки кристаллитов требует специального анализа ППФ, который в случае сложных текстур с большим рассеянием ориентировок затруднителен и неоднозначен.

Свободным от указанных недостатков является анализ текстур по обратным полюсным фигурам (ОПФ).

13.4. Построение и анализ обратных полюсных фигур

ОПФ — стандартная стереографическая проекция, на которой каждому кристаллографическому направлению приписан вес, пропорциональный вероятности совпадения этого направления с важным направлением в образце. Таким образом, ОПФ показывает распределение ориентировок внешней оси относительно внутренних (кристаллографических) осей. Напротив, ППФ показывает распределение ориентировок внутренней оси, т. е. нормали к плоскостям {hkl}, относительно внешних осей (направление прокатки, поперечное направление и нормаль к плоскости прокатки).

Одним из способов построения ОПФ является определение интегральных интенсивностей отражений при съемке рентгенограммы на дифрактометре с фокусировкой по Брэггу — Брентано. В этом случае в отражении участвуют только те зерна, у которых плоскости {hkl} параллельны поверхности образца. Интегральная интенсивность линии *HKL* текстурованного образца

$$I_{T,HKL} = k_T P_{hkl} M_{hkl}, \qquad (13.4)$$

а бестекстурного

$$I_{0,HKL} = k_0 P_0 M_{hkl} , \qquad (13.4')$$

где k_{τ} и k_0 — коэффициенты пропорциональности, определяемые множителями интенсивности и условиями эксперимента; P_{hkl} — полюсная плотность (плотность нормалей к плоскостям $\{hkl\}$ для текстурованного образца; P_0 — то же для бестекстурного образца; M_{hkl} — фактор повторяемости линии HKL.

Измерив отношение соответствующих интенсивностей для текстурованного и бестекстурного образцов, получим выражение

$$I_{T,HKL}/I_{0,HKL} = k_T P_{hkl}/k_0 P_0 = K \Phi_{T,hkl} , \qquad (13.5)$$

где $\Phi_{T,hkl}$ — коэффициент, характеризующий во сколько раз вероятность совпадения нормали к поверхности образца с нормалью к плоскости {*hkl*} в текстурованном образце отличается от таковой при хаотическом распределении зерен в бестекстурном образце. Отношение $K = = k_T/k_0$ можно найти суммированием по всем *n* зарегистрированным отражениям, принимая $P_0 = 1$:

$$\sum_{n} (I_{T,HKL}/I_{0,HKL}) = K \sum_{n} P_{hkl} .$$
(13.6)

Из формул (13.5) и (13.6) получим выражение

$$\Phi_{T,hkl} = P_{hkl} = (I_{T,HKL}/I_{0,HKL}) \sum_{n} P_{hkl} / \sum_{n} (I_{T,HKL}/I_{0,HKL}).$$

Если зарегистированы отражения от всех возможных плоскостей, то получим формулы*

$$\overline{P} \simeq \left(\sum_{n} P_{hkl}\right) / n = 1 \tag{13.7}$$

И

$$\Phi_{T,hkl} = (I_{T,HKL}/I_{0,HKL} n) / \sum_{n} (I_{T,HKL}/I_{0,HKL}).$$
(13.8)

Формула (13.7) не строга, так как для высокосимметричных кристаллов обычно значение *n* не превышает 10. Кроме того, каждому отражению приписан одинаковый вес. Для строгости выражения необходимо бесконечное число отражений *n* по всей области ориентаций в пределах телесного угла 4*π* т. е.

$$\overline{P} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} P(\Omega) \, d\Omega = 1.$$

Лучшей, чем выражение (13.7), является нормировка, предложенная А. Вильсоном, где P_{hkl} взвешивается по фактору повторяемости M_{hkl} :

$$\overline{P}'_{hkl} = \sum_{n} (M_{hkl} P_{hkl}) / \sum_{n} M_{hkl} = 1.$$
(13.7')

С учетом этой нормировки

$$P_{hkl}^{'} = \Phi_{hkl}^{'} = \left(I_{T,HKL}/I_{0,HKL}\right) \left(\sum_{n} M_{hkl}\right) / \sum_{n} \times \left(M_{hkl} I_{T,HKL}/I_{0,HKL}\right).$$
(13.8')

Другая нормировка, более точная, предложена П. Моррисом:

$$\Sigma A_{hkl} P_{hkl} = 1, \qquad (13.7'')$$

где A_{hkl} — доля кристаллитов в бестекстурном образце, рассеивающих рентгеновские лучи от плоскостей (*hkl*). Условно A_{hkl} является долей площади стандартного стереографического треугольника $\sum_{\Delta} A_{hkl} = 1$, приходящейся на полюс (*hkl*).

^{*} Чтобы приблизиться к этому условию, съемку проводят на жестком излучении (Мо K_{α} или Ад K_{α}) и регистрируют все воз-можные отражения,

Значения *А_{hhl}* для о.ц. к. и г. ц. к. кристаллов при *n*=6 характеризуются следующими данными:

hk i	О.ц.к.	Г. ц. к.	hki	О.ц.к.	Г.ц.к.
100	0,052	0,044	310	0.270	0.044
110	0,126	0,039	311		0.044
111	0,074	0,024	321	0.370	0,104
210		0,043	331		0.078
211	0.109	0.026			0,010

При такой нормировке

$$\Phi_{hkl}^{"} = (I_{T,HKL}/I_{0,HKL}) / \sum_{n} (A_{hkl} I_{T,HKL}/I_{0,HKL}). \quad (13.8'')$$

При использовании выражений типа (13.8) следует иметь в виду, что в расчет принимаются только отражения одного порядка от плоскостей {*hkl*}, хотя на дифрактограмме могут быть зарегистрированы отражения разных порядков от одних и тех же плоскостей.



Рис. 13.8. ОПФ малоуглеродистой стали для глубокой вытяжки

Полученные по формуле (13.8) значения Φ_{hkl} наносят на стандартный стереографический треугольник около полюсов с соответствующими индексами h, k, l и таким образом получают ОПФ (рис. 13.8).

Для исследования текстуры прокатки необходимо построить ОПФ для двух образцов: плоскость одного из них параллельна плоскости прокатки (определение индексов этой плоскости), а плоскость другого нормальна направлению прокатки (определение индексов этого направления).

Изложенный выше способ построения не позволяет получить значения нормированной полюсной плотности Фака для любой точки ОПФ. Кроме того, при практически достижимом числе рефлексов n <10 нормировка по формуле типа (13.7) недостаточно точна. Для устранения этих недостатков был предложен способ построения ОПФ по трем-четырем интегральным (одномерным) ППФ. Такие полюсные фигуры для разных НКС снимают в виде распределения интенсивности I(a) для интервала углов $\alpha = 0 \div 60^{\circ}$ при быстром вращении по β . В аналогичных условиях определяют зависимость интенсивности фона от угла α. Расчет и построение ОПФ проводят на ЭВМ. Правильность построения проверяют обратным расчетом интенсивности $I(\alpha)$ из вычисленной ОПФ; суммарное время счета на ЭЦВМ «Мир-2» с определением 46 точек ОПФ составляет 30 мин, а точность --- около 3 % от высоты текстурного максимума.

Особой областью применения ОПФ является количественный фазовый анализ монолитных текстурованных материалов, когда вместо отношения интенсивностей двух линий (см. п. 10.3) используют отношение сумм Φ_{hkl} , определенных по ОПФ каждой фазы. Часто ограничиваются суммой взвешенных по фактору повторяемости интегральных интенсивностей всех линий каждой фазы на одной дифрактограмме и вычислением отношения этих сумм. Определение количества фазы в этом случае целесообразнее проводить по заранее построенному градуировочному графику, хотя возможно и аналитическое определение коэффициента $K_{\alpha\beta}$.

13.5. Описание текстуры с помощью функции распределения ориентировок (ФРО)

Рассмотренные выше способы описания текстуры с помощью ППФ и ОПФ были основаны на определении вероятности совпадения ориентации кристаллита с какой-либо заданной ориентацией относительно определенной системы координат. Выбор системы координат определяет способ описания текстуры. В общем случае текстура поликристалла описывается четырьмя координатами: три определяют ориентировку, а четвертая — вероятность этой ориентировки. Описать ориентировку кристаллита — это, значит, указать вращение, переводящее систему координат образца (например, направление прокатки листа, поперечное направление и нормаль к плоскости) в систему координат кристалла (например, ребра элементарной ячейки).



Рис. 13.9. Углы поворота, приводящего систему координат образца параллельно системе координат кристалла (зйлеровы углы)

Графически так описать трудно, так как текстуру для этого необходимо четырехмерное пространство. позволяет указать ПΠФ связь между системой координат образца и кристалла только для идеальной ориентировки. Из-за дискретности индексов плоскостей и направлений описание с их помощью непрерывного распределения ориентаций зерен нецелесообразно. Поэтому ППФ и ОПФ для такой цели мало подходят. ОПФ в мере какой-то позволяет

представить непрерывное распределение ориентаций по отношению к вершинам стандартного стереографического треугольника, но только для какой-то одной оси системы координат образца.

Описание ориентаций более целесообразно проводить с помощью трех углов поворота (эйлеровых углов) относительно осей кристалла, которые приводят систему координат образца параллельно системе координат кристалла. Поворот осуществляют сначала вокруг оси z на угол φ_1 , затем вокруг нового положения оси z на угол φ_2 (рис. 13.9). Углы φ_1 и φ_2 могут изменяться от 0 до 360°, а угол Φ от 0 до 180°.

Теперь ориентировка каждого кристаллита описывается тремя углами φ_1 , φ_2 и Φ , которые можно использовать как декартовы координаты для того, чтобы задать положение точки в пространстве.

Введем понятие функции от ориентаций $f(g) = = f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$. Если dV — суммарная часть объема образца с ориентацией g в пределах элемента объема dg

пространства ориентаций, а V — общий объем образца, то dV/V = f(g)dg, где f(g) — функция распределения ориентаций объемов образца, т.е. ФРО. Эта функция определена в описанном выше ориентационном пространстве, а ее значение в каждой точке $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ равно вероятности присутствия в образце объема с ориентацией g, т. е. доле объема образца с такой ориентацией.

Таким образом, f(g) полностью и совершенно однозначно описывает текстуру материала. Функция f(g)нормирована так, что

$$\int f(g) \, dg = \frac{1}{8\pi^2} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi/2\pi} \int_{0}^{\pi/2\pi} f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) \, d\varphi_1 \sin \Phi d\Phi d\varphi_2 = 1.$$
(13.9)

Применение ФРО для полного количественного описания текстуры стало возможным после того, как советский математик А. С. Виглин предложил метод ее вычисления (1960 г.), а Х. Бунге определил ФРО эксперимен-тально (1965 г.). В настоящее время разработаны способы экспериментального определения ФРО по нескольким (2—4) ППФ, полученным одним методом (на отражение или на просвет). Большинство этих способов требует применения ЭЦВМ. Имеются способы грубой оценки

ФРО, которые не требуют применения ЭЦВМ. Хотя представление текстуры с помощью трехмерной ФРО и не имест графической наглядности ППФ и ОПФ, но оказалось очень плодотворным, так как позволяет определить величину любого анизотропного свойства текстурованного материала в любом направлении, если известна зависимость этого свойства F от ориентации, т.е. F(g) для монокристалла. Среднее значение свойства определяют по формуле

$$\overline{F} = \int F(g) f(g) dg.$$

Для образца с произвольной ориентацией g₀ формула имеет вид

$$\overline{F}(g_0) = \int F(g) f(gg_0) dg, \qquad (13.11)$$

где g₀ — матрица поворота к новой ориентировке.

Так, зная ФРО, можно определить анизотропию упругих, пластических, прочностных, магнитных свойств текстурованных поликристаллов.

Важной областью применения ФРО является иссле-

(13.10)

дование механизма образования текстур фазовых превращений и рекристаллизации путем построения матриц соответствия и поворота ориентировок двух фаз.

13.6. Определение текстуры крупнокристаллических материалов

Рассмотренные рентгеновские методы анализа текстуры дают представительные результаты в том случае, если в облучаемом объеме находится большое число кристаллитов. Для увеличения числа зерен, участвующих в формировании дифракционной картины, используют, как упоминалось выше, возвратно-поступательное перемещение образца в своей плоскости или колебание его вокруг оси гиниометра. Такой прием оказывается эффективным, если размеры зерен не провышают в поперечнике 100—200 мкм.

Если же величина кристаллитов превосходит 500 мкм, то сведения о текстуре целесообразно получать, используя дифракцию тепловых нейтронов, глубина проникновения которых в материал достигает 0,2—2 см. Тогда число зерен в облучаемом объеме соизмеримо с тем, которое имеется в образце с размером кристаллитов на порядок меньше, если он исследуется с помощью рентгеновских лучей. Из-за малой глубины проникновения в материал дифракцию электронов применяют для изучения текстур тонких пленок (от 10 нм) и неоднородности текстуры по толщине образца.

Методы расчета и построения полюсных фигур из данных нейтроно- и электронографии в принципе такие же, как и при применении рентгеновских лучей.

В случае кристаллитов больших размеров сведения о типе текстуры и ее рассеянии получают, определяя ориентировку каждого зерна в отдельности. Такие определения можно проводить следующим образом: с помощью светового микроскопа по фигурам травления (при малой точности нахождения ориентировки); снимая и рассчитывая эпиграммы (или лауэграммы). Б. И. Овечкиным и А. П. Овсянниковым описана камера для прицельной съемки эпи- и лауэграмм от отдельного зерна размером более 20 мкм. Определение можно также проводить, используя точечные электронограммы, полученные методом микродифракции в просвечивающем электронном микроскопе (см. гл. 11 и 21). По известной ориентировке большого числа зерен (100—300) возможно определить эйлеровы углы для каждого из них относительно трех внешних осей (см. рис. 13.9) и найти ФРО в исследуемом образце.

Знание функции f(g) (см. п. 13.5) позволяет построить ППФ для любого семейства кристаллографических плоскостей (*hkl*).

Подобная задача может быть решена и с применением стереографических проекций путем измерения двух углов, которые составляют

нормаль к плоскости (*hkl*) с направлением прокатки и поперечным направлением.

Возможно также построение ОПФ, так как при любом способе определения ориентировки зерна в первую очередь находят, какое кристаллографическое направление в кристаллите параллельно нормали к плоскости образца.

На рис. 13.10 представлена ОПФ для образца Al, деформированного сжатием



Рис. 13.10. ОПФ, показывающая распределение оси сжатия после осадки крупнокристаллического образца Al

на 85 %. Плоскость образца перпендикулярна оси сжатия, ориентировку 50 зерен определяли, снимая эпиграммы. Анализ ОПФ показывает, что параллельно оси сжатия располагается главным образом направление <011>. Отклонение от этой ориентировки достигает, 20°, т. е. рассеяние текстуры по отношению к этой ориентировке составляет 20°. По ОПФ легко подсчитать долю зерен определенной ориентировки, задавшись углом рассеяния текстуры.

Если изучаемый материал разнозернистый, то правильнее анализировать не долю зерен, а удельный объем кристаллитов данной ориентации, для чего, кроме ориентировки каждого зерна, следует определять и его размер (площадь сечения плоскостью образца).

Задания к гл. 13

13.1. Каковы различия в виде ПФ и рентгенограмм одного и того же материала с аксиальной текстурой, снятого в излучении трубки с медным и хромовым анодом?

13.2. Построить схему рентгенограммы молибденовой проволоки, имеющую идеальную аксиальную текстуру <110>. Излучение СиК_α. Расстояние образец — пленка 40 мм. Указание: при построении ограничиться первыми тремя линиями.

13.3. Решить задачу 13.2, если размытие текстуры Δρ=5°.

13.4. Какую из стандартных сеток заведомо не следует использовать при анализе ППФ, показанной на рис. 13.7.

13.5. В сплаве с г. ц. к. решеткой после прокатки имеется практически одна идеальная ориентировка {110} <111>. Какой вид имеет ППФ {100} этого материала?

13.6. Объяснить, почему при рентгеновской съемке для построения ППФ первичный пучок целесообразно «сжимать» поперек оси, вокруг которой поворачивают образец для изменения угла α.

13.7. Правильно ли использовать измерение интенсивности отражения HKL для построения ППФ и ОПФ материала с размером зерен 500 мкм, если облучаемая площадь образца 2×8 мм (диаметр образца более 8 мм), а глубина проникновения рентгеновских лучей 50 мкм? Ответ обоснуйте расчетом.

13.8. Построить ОПФ для нормали к плоскости прокатки листовой малоуглеродистой стали (автолист) по следующим данным (излучение МоК_α):

HKL 110 200 211 310 222 321 411 420 332 431 512 433 *I*_{oбp}/*I*_{at} 0,9 0,9 2,0 0,6 5,6 1 0,6 0,2 3,8 0,9 0,8 3,0

Указание: нормировку провести по выражению (13.7').

Глава 14

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ОТЖИГЕ

В процессе формоизменения с целью изготовления детали или полуфабриката либо весь объем материала, либо его поверхностные слои испытывают воздействие внешних сил. Эти воздействия сопровождаются пластической деформацией, которая приводит к значительному увеличению плотности таких дефектов, как дислокации (или их скопления), дефекты упаковки, вакансии (или их комплексы), межузельные атомы и т. д. Поля искажений этих дефектов кристаллического строения вызывают смещение атомов (ионов, молекул, радикалов) из узлов идеальной решетки так, что положение центра какоголибо *n*-ного атома относительно начала координат описывается вектором

$$\overline{R}_n = \overline{r}_n + \overline{u}_n, \tag{14.1}$$

где r_n — вектор идеальной решетки (см. п. 6.3); u_n — вектор смещения от полей искажений дефектов.

Смещения \overline{u}_n от дефектов меняются по величине и направлению в зависимости от взаимного положения дефекта и узла *n*. Кроме того, атомы могут смещаться в одном направлении под действием остаточных упругих напряжений, которые уравновешиваются в объеме всей детали (изделия) или значительной его части. Эти остаточные напряжения возникают в процессе изготовления деталей (ковки, прокатки, шлифования, термической обработки, неравномерного нагрева и охлаждения) и в процессе их эксплуатации.

Остаточные напряжения достигают иногда величины предела текучести или прочности и вызывают образование трещин при закалке, шлифовании. С одной стороны, растягивающие остаточные напряжения в поверхпостных слоях, складываясь с внешними, могут вызывать разрушение деталей в процессе эксплуатации. С другой стороны, создание на поверхности сжимающих остаточных напряжений затрудняет образование трещин и значительно (иногда в 2-3 раза) увеличивает усталостную прочность деталей и узлов. Поэтому понятен интерес к определению величины, знака и распределения остаточных упругих напряжений в деталях и конструкциях неразрушающими методами. На первом месте среди них находится рентгеновский метод, позволяющий определять макронапряжения в тонком поверхностном слое и на небольшой плошади.

14.1. Рентгеноанализ остаточных напряжений (макронапряжений)

Так как остаточные напряжения характеризуются однородным сжатием или растяжением (деформацией в упругой области) решетки, то они приводят к однородному изменению межплоскостных расстояний на величину Δd_{HKL} , а следовательно, к смещению рентгеновской интерференции на угол $\Delta \vartheta_{HKL}$. Чтобы получить величину этого смещения, продифференцируем левую часть уравнения Вульфа — Брэгга (6.15). Тогда $2\Delta d_{HKL} \times$ $\times \sin \vartheta_0 + 2d_{0,HKL} \cos \vartheta_0 \Delta \vartheta_{HKL} = 0$. Откуда $\Delta \vartheta_{HKL} =$ $= \Delta d \operatorname{tg} \vartheta_0/d_0 = -(d-d_0) \operatorname{tg} \vartheta/d_0 = -\varepsilon \operatorname{tg} \vartheta_0$ (14.2), где dи d_0 — межплоскостное расстояние плоскостей (*HKL*) в напряженном и ненапряженном состояниях; ε — относительная деформация. Таким образом, экспериментально задача анализа макронапряжений сводится к точному определению межплоскостных расстояний (см. п. 9.8).

Если цилиндрический образец растянут под действием осевой нагрузки P параллельной оси z, и до растяжения его длина была l_0 , а площадь s, то напряжение $\sigma = P/s$ вызовет упругую деформацию $\varepsilon = \Delta l/l_0 = (l-l_0)/l_0$, определяемую законом Гука:

$$\varepsilon = \sigma/E$$
, (14.3)

где E — модуль нормальной упругости (модуль Юнга). Диаметр образца при этом уменьшается на величину $\Delta D = v \varepsilon D_0$.

Таким образом, деформация вдоль диаметра $\Delta D/D_0 = -v\epsilon$, где v - коэффициент Пуассона.

Очевидно, что в случае однородной деформации относительное изменение межплоскостного расстояния равно относительной деформации образца. Поэтому если рентгенографически определить Δd в направлении, нормальном нагрузке, то из выражения (14.3) следует:

$$\Delta d/d_0 = - v\sigma/E. \tag{14.4}$$

(14.5)

Объединяя уравнения (14.2) и (14.4), получим формулу для расчета остаточных напряжений в случае одноосного напряженного состояния:

$$\sigma = E \operatorname{ctg} \vartheta_0 \Delta \vartheta / \nu.$$

В большинстве случаев напряженное состояние в деталях и изделиях является объемным. Как следует из теории упругости, напряженное состояние в этом случае определяется тремя главными нормальными напряжениями σ_1 , σ_2 , σ_3 , действующими в трех главных направлениях. Связь деформаций в этих направлениях с напряжениями дается системой уравнений

$$\begin{aligned} \mathbf{\epsilon}_{1} &= [\sigma_{1} - \mathbf{v} (\sigma_{2} + \sigma_{3})]/E; \\ \mathbf{\epsilon}_{2} &= [\sigma_{2} - \mathbf{v} (\sigma_{1} + \sigma_{3})]/E; \\ \mathbf{\epsilon}_{3} &= [\sigma_{3} - \mathbf{v} (\sigma_{1} + \sigma_{2})]/E. \end{aligned}$$

$$(14.6)$$

При однородной упругой деформации сферический элемент объема изотропного тела деформируется в эллипсоид, а деформация в любом направлении, составляющем углы ф и ф с є₁ и є₃, равна

$$\mathbf{\varepsilon}_{\psi,\varphi} = \mathbf{\varepsilon}_1 \sin^2 \psi \cdot \cos^2 \varphi + \mathbf{\varepsilon}_2 \sin^2 \psi \cdot \sin^2 \varphi + \mathbf{\varepsilon}_3 \cos^2 \psi, \quad (14.7)$$

где ψ — угол, составляемый этим направлением с нормалью к поверхности, а φ — азимутальный угол, измеряемый в плоскости поверхности от некоторого произвольного направления (рис. 14.1).

Аналогично напряжение в том же направлении равно $\sigma_{\Psi,\varphi} = \sigma_1 \cdot \sin^2 \psi \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \psi \cdot \sin^2 \varphi + \sigma_3 \cos^2 \psi.$





Рис. 14.1. Эллипсоид деформации (в скобках показано направление напряжений)



На поверхности тела, т. е. для плосконапряженного состояния*, $\psi = 90^{\circ}$ и $\sigma_{\phi} = \sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi$.

Подставив в выражение (14.7) значения напряжений из формулы (14.6) и учитывая, что $\sigma_3 = 0^*$, получим

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = (1+\nu) \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi / E - \nu (\sigma_1 + \sigma_2) / E.$$
 (14.8)
При $\psi = 0$

$$\varepsilon_{\psi=0,\varphi} = \varepsilon_{\perp} = -\upsilon (\sigma_1 + \sigma_2)/E = \varepsilon_3. \tag{14.9}$$

Таким образом, для определения суммы главных напряжений $\sigma_1 + \sigma_2$ по выражению (14.9) достаточно измерить деформацию вдоль нормали к поверхности образца, а для нахождения напряжения в заданном направлении σ_{ϕ} необходимо найти $\varepsilon_{\psi,\phi}$ при нескольких значениях $\psi(\phi = \text{const})$ и построить зависимость $\varepsilon_{\psi,\phi} =$

^{*} При рентгенографическом определении макронапряжений глубина анализируемого слоя не превышает нескольких десятков микрометров (глубины проникновения рентгеновских лучей), что существенно меньше толщины изделия. Поэтому можно с достаточной степенью точности считать, что в этом тонком приповерхностном слое напряженное состояние плоское, как и на самой поверхности, т, с, $\sigma_3 = 0$ (из условий равновесия).

= $f(\sin^2 \psi)$. Тогда отсекаемый на оси $\varepsilon_{\psi,\varphi}$ отрезок равен $\varepsilon_3 = -v(\sigma_1 + \sigma_2)/E$, а тангенс угла наклона позволит найти σ_{φ} (рис. 14.2).

Экспериментальное измерение остаточных напряжений осуществляют методом обратной съемки с регистрацией на фотопленку или съемкой на дифрактометре.

Если использовать однократную съемку, чтобы определить деформацию $\varepsilon_{\perp} = (d_{\perp} - d_0)/d_0$, то необходимо получить две рентгенограммы от напряженного и ненапряженного образцов и рассчитать соответствующие углы дифракционных максимумов ϑ_{\perp} н ϑ_0 . Тогда $\sigma_1 + \sigma_2$ можно найти, объединив выражение (14.2) и третье уравнение формулы (14.6):

$$\sigma_1 + \sigma_2 = E \left(\vartheta_{\perp} - \vartheta_0\right) \operatorname{ctg} \vartheta_0 / \nu. \tag{14.10}$$

Если необходимо определить только σ_{φ} , то процедура упрощается; так, из уравнения (14.8) следует, что $\varepsilon_{\Psi,\varphi} - \varepsilon_{\perp} = (1+\nu)\sigma_{\varphi}\sin^{2}\Psi/E$.

Но $\mathfrak{e}_{\psi,\varphi} - \mathfrak{e}_{\perp} = (d_{\psi,\varphi} - d_0)/d_0 - (d_{\perp} - d_0)/d_0 = (d_{\psi,\varphi} - d_{\perp})/d_0 \approx (d_{\psi,\varphi} - d_{\perp})d_{\perp}$, так как все деформации лежат в упругой области и d_0 отличается от d_{\perp} не более чем на 0,001 d_0 . Учитывая равенство $(d_{\psi,\varphi} - d_{\perp})/d_{\perp} = -\operatorname{ctg} \vartheta_{\perp} \Delta \vartheta$, получим для (14.11) следующее выражение:

 $\operatorname{ctg} \vartheta_{+} \left(\vartheta_{\psi, \varphi} - \vartheta_{+} \right) = (1 + \nu) \, \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi / E. \tag{14.11}$

Следовательно, при определении σ_{ϕ} не надо снимать ненапряженный образец для определения ϑ_0 и нет необходимости знать точно абсолютное значение угла $\vartheta_{\psi,\phi}$ (т. е. «ноль» гоннометра). Определение σ_{ϕ} состоит в съемке образца при четырех значениях угла ψ , чтобы найти $\vartheta_{\psi,\phi}$, вычислении $\Delta \vartheta = \vartheta_{\psi,\phi} - \vartheta_{\perp}$ и построении графика $\Delta \vartheta = f(\sin^2 \psi)$, тангенс угла наклона которого равен $(1+\nu)/Ectg \vartheta_0$.

При использовании метода обратной съемки следует иметь в виду, что на рентгенограмме регистрируются рефлексы от плоскостей $\{hkl\}$, которые составляют угол 90°— ϑ с поверхностью образца (рис. 14.3, *a*). Таким методом измеряется деформация не по нормали, а под углом 90°— ϑ к поверхности (т. е. не ε_{\perp}). Поэтому расчетные формулы, основанные на выражении (14.8), в этом случае неточны. Ошибка тем больше, чем меньше ϑ .

В то же время при съемке на дифрактометре в отражении участвуют плоскости, параллельные поверхности образца (рис. 14.3, б). Поэтому измеряемая по изменению угла ϑ деформация равна ε_{\perp} . Поворот на угол ψ осуществляют либо вокруг оси гониометра, либо вокруг оси, лежащей в плоскости образца на линии ее пересечения с экваториальной плоскостью гониометра (ось AB, рис. 13.5). В обоих случаях направление, в котором измеряется σ_{φ} , перпендикулярно оси вращения по ψ . Угол $\psi = 0$ соответствует тому положению образца, когда нор-



Рис. 14.3. Взаимное расположение поверхности образца и отражающей плоскости:

а — обратная съемка на плоскую пленку; б — съемка на дифрактометре с фокусировкой по Брэггу—Брентано

маль к его поверхности составляет угол 90— ϑ с падающим пучком. Для уменьшения влияния дефокусировки пучок сжат перпендикулярно оси поворота. После поворота на угол ψ регистрацию линии ведут обычным ϑ —2 ϑ сканированием.

Однако более точным и потому распространенным является метод нескольких снимков под разными углами ψ , «метод $\sin^2 \psi$ ». Обычно проводят четыре съемки при $\sin^2 \psi = 0$; 0,2; 0,4; 0,6 и в каждой определяют местоположением линии ϑ_{ψ} . Затем для каждого значения ψ находят $\varepsilon_{\psi,\phi}$ из выражения (14.2), зная $\Delta \vartheta = \vartheta_{\psi} - -\vartheta_0$, и строят методом наименьших квадратов зависимость ее от $\sin^2 \psi$ (рис. 14.2). Результаты, показанные на рис. 14.2, получены для образцов стали 40XH2MA, упрочненных ротационной ковкой, а исходные данные для анализа представлены в табл. 14.1.

Отсекаемый отрезок $\varepsilon_{\psi=0,\varphi} = 18 \cdot 10^{-5}$, что, если принять в направлении <110> для стали $E=23,13\times$

Таблица 14.1. Расчет величины деформации по линии (220) стали 40Х H2MA (Ге $K \alpha$ -излучение); $\vartheta_0 = 72^{\circ}55'$

ψ , град	Sin²ψ	υψ, град	$\Lambda \vartheta = \vartheta_{\psi} - \vartheta_0,$ MRH	$\varepsilon_{\psi,\phi} = \frac{\sin\vartheta_0 - \sin\vartheta_{\psi}}{\sin\vartheta_{\psi}} \cdot 10^{\circ}$
0	0	72° 53′	$-2 \\ -1 \\ +2 \\ +4$	+17,6
26,6	0,2	72° 54′		+ 0,9
39,2	0,4	72° 57′		14,7
50,8	0,6	72° 59′		35,6

 $\times 10^4$ МПа, а v = 0,26, позволяет определить $\sigma_1 + \sigma_2 = -159,7$ МПа.

Для повышения точности определения ϑ_{ψ} на образец обычно наносят тонкий слой эталонного вещества (поро-



Рис. 14.4. Нарушение условия фокусировки по Брэггу—Брентано при изменении угла Ф

Рис. 14.5. Выбор направлений для раздельного определения главных напряжений

шок или фольгу), период решетки которого известен с высокой точностью. Тогда на рентгенограмме регистрируются линии от анализируемого образца и эталона, и Фо получают, измеряя на рентгенограмме или дифрактограмме различие в углах для линий эталона и образца и рассчитывая Фот из уравнения Вульфа—Брэгга.

Если деталь имеет небольшие размеры, то съемку для определения остаточных напряжений можно проводить на дифрактометре общего назначения типа ДРОН или в камерах типа КРОС. Однако для съемки крупногабаритных изделий отечественная промышленность выпускает специальный дифрактометр ДРН-2,0, который подвозят к исследуемой детали. Вместо поворота детали на угол в вокруг общей оси вращают с одинаковой угловой скоростью рентгеновскую трубку и детектор. Изменение угла ф достигают поворотом рентгеновской трубки. Конструкция дифрактометра обеспечивает также возможность фотографической регистрации дифракционной картины. Фокусировку осуществляют по схеме Брэгга — Брентано.

Кроме уже известных из п. 9.6 источников геометрических аберраций, вызывающих смещение линии и искажение ее профиля (см. табл. 9.2), при определении остаточных напряжений следует учитывать дефокусировку при изменении угла ψ . Действительно, для фокусировки необходимо, чтобы щель детектора находилась на окружности, касательной к поверхности образца и проходящей через фокус трубки (окружность *OCF*, рис. 14.4). При повороте на угол ψ вокруг оси гониометра новой фокусирующей окружностью будет *OC'F* и точка фокусировки, где должен находиться детектор, сместится из *C* в *C'* на расстояние $r = R_r [1 - \cos (90 - \vartheta + \psi)/\cos (90 - \vartheta - \vartheta)]$. Конструкция специализированных дифрактометров, предназначенных для определения макронапряжений, предусматривает возможность смещения детектора при изменении угла ψ либо вручную, либо автоматически с помощью системы рычагов.

Раздельное определение главных напряжений возможно, если определены значения σ_{ϕ} в трех направлениях на поверхности образца. Наилучшая точность достигается, если сделать четыре снимка: один перпендикулярный ($\psi=0$) и три наклонных, например при $\psi=45^{\circ}$ ($\phi=\phi_1; \phi=\phi_1+\alpha; \phi=\phi_1-1$), рис. 14.5. Тогда по трем последним снимкам (или дифрактограммам) можно найти $\sigma_{\phi}, \sigma_{\phi-\alpha}$ и $\sigma_{\phi+\alpha}$ по уравнению (14.11). Подставив их в выражение (14.8), получим систему из трех уравнений, решение которой дает выражение для раздельного определения величины и направления σ_1 и σ_2 :

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_{1} = \sigma_{\varphi} + 0.5 \left(\sigma_{\varphi-\alpha} - \alpha_{\varphi+\alpha} \right) \operatorname{tg} \varphi/\sin 2\alpha; \\ \sigma_{2} = \sigma_{\varphi} - 0.5 \left(\sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha} \right) \operatorname{ctg} \varphi/\sin 2\alpha; \\ \operatorname{tg} 2\varphi = \left(\sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha} \right) / (2\sigma_{\varphi} - \sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha}). \end{array} \right\}$$

$$(14.12)$$

345

Метод sin² w можно использовать и для рентгенографического определения Е и v. Дело в том, что упругие свойства большинства кристаллов анизотропны, т. е. зависят от кристаллографического направления. При рентгенографическом определении остаточных напряжений следует использовать значения Е и у именно в направлении нормали к отражающей плоскости. Эти величины можно рассчитать, если известны упругие постоянные материала или их следует определить экспериментально. Для этого отожженный образец из испытуемого материала помещают в специальное приспособление, установленное в камере или на дифрактометре. С помощью приспособления образец подвергают одноосному растяжению или сжатию при трех-четырех заданных значениях напряжений в упругой области. При каждом значении напряжения методом $\sin^2\psi$ определяют $m = (1+\nu)\sigma_{\omega}/E$ по уравнению (14.9), причем пучок рентгеновских лучей направлен так, чтобы его проекция на образец была параллельна приложенной нагрузке ($\phi = 0$). В связи тем, что $\partial m/\partial \sigma_{\varphi} = (1+v)/E$, а $\partial \varepsilon_{\psi=0}/\partial \sigma_{\varphi} = -vE$ из выражения (14.9) (при $\psi = 0$), можно определить раздельно E и v, а значит, и модуль сдвига G = E/2(1+v) в направлении нормали плоскости {hkl}. Очевидно, что при вычислении значений частных производных дm/дσφ и $\partial \varepsilon / \partial \sigma_{\varphi}$ можно учитывать только прирост *m* и $\varepsilon_{\psi=0}$ при увеличении σ_{ϕ} , т. е. знание величины ϑ_0 в выражениях (14.2) или (14.10) необязательно. По известным значениям Е и у в нескольких кристаллографических направлениях (не менее двух для кубического кристалла) можно определить компоненты тензора модуля упругости.

Точность определения остаточных напряжений определяется как условиями эксперимента, так и подготовкой поверхности детали. Поверхность, с которой производят съемку, должна быть протравлена химически или электролитически с целью удаления слоя, деформированного при механической подготовке образца.

Не допускается измерение на вырезанной части изделия, так как разрезка ведет к изменению или вообще снятию макронапряжений.

Дефокусировка при наклоне образца приводит к размытию линии, что снижает точность определения угла дифракции. Влияние дефокусировки можно существенно уменьшить, перемещая щель счетчика при съемке (см. рис. 14.4). Ошибка в измерении напряжений $\Delta \sigma$ определяется точностью в определении ϑ , что в соответствии с выражением (14.5) при точном знании E и v даст формулу $\Delta \sigma = \pm E \operatorname{ctg} \vartheta \vartheta \vartheta / v$. Следует учитывать, что при расчетах σ надо использовать величины E и v для кристаллографического направления, параллельного нормали к отражающей плоскости. Их определение для сплавов обычно проводят рентгенографически, что впосит дополнительные ошибки в определение σ . Обычно при съемке на дифрактометре точность определения ϑ составляет около 1', что дает для стали, дуралюмина и твердого сплава типа ВК $\Delta \sigma$ соответственно 44; 15 и 110 МПа. Если же линии уширены, то ошибка возрастает в 1,5—2 раза.

Д. М. Васильев установил, что после однородной пластической деформации образца по всему сечению возникают ориентированные микроискажения, которые также приводят к сдвигу линий на рентгенограмме. Этот эффект при измерении макронапряжений будет суммироваться со сдвигом из-за остаточных напряжений, и поэтому измерения на образцах, испытавших однородную пластическую деформацию, могут оказаться ошибочными. Определить вклад ориентированных микроискажений можно, если найти сдвиг линии на малом образце, вырезанном из исследуемой детали. При этом макронапряжения релаксируют, а ориентированные микроискажения должны остаться.

Перейдем теперь к рассмотрению возможности рентгенографического изучения кристаллических дефектов, вызывающих неоднородную деформацию решетки.

14.2. Классификация кристаллических дефектов по эффектам, вызываемым ими на рентгенограммах

В соответствии с выражением (14.1) любой дсфскт вызывает смещение атомов из узлов решетки или (и) изменение рассеивающей способности *n*-ного атома. Поэтому, используя те же рассуждения, что в п. 8.2, можно выразить интенсивность рассеяния от кристалла с дефектами:

$$I\left(\overline{q}\right) = \sum_{n,m=1}^{N} f_n f_m \left\{ \exp\left[i\overline{q}\left(\overline{r_n} - \overline{r_m}\right)\right] \exp\left[i\overline{q}\left(\overline{u_n} - \overline{u_m}\right)\right] \right\}, (14.13)$$

rge $\overline{q} = 2\pi \overline{K} = 2\pi (k - k_0)/\lambda.$

Пусть дефект кристалла находится в узле t, $\overline{u}_{t,n}$ — статическое смещение, которое он вызывает в узле n, а $\varphi_{t,n}$ — изменение ампли-

туды атомного рассеяния *. Будем полагать, что концентрация дефектов С значительно меньше, чем число узлов решетки ($C = N_{\text{деф}}/N_{o6m} \ll 1$, где $N_{\text{деф}}$ и $N_{o6m} -$ соответственно число узлов с дефектами и общее число узлов, где они могут находиться). Поэтому можно считать, что корреляция в расположении дефектов отсутствует, и суммарное смещение атома из узла *n* получается суперпозицией смещений от всех дефектов, т. е.

$$\overline{u}_n = \sum_t c_t \overline{u}_{t,n}, \quad f_n = \langle f \rangle + \sum_t c_t \varphi_{t,n} \times \overline{u}_n - \overline{u}_m = \sum_t c_t (\overline{u}_{t,n} - \overline{u}_{t,m}), \quad (14.14)$$

где c_t — вероятность нахождения дефекта в узле t ($c_t = 1$, если дефект в t, и $c_t = 0$, если его там нет).

В пределах гл. 14 будем рассматривать только дефекты с $\varphi_{t,n} = 0$ (т. е. чистые кристаллы или кристаллы с хаотическим распределением точечных дефектов в виде вакансий и атомов примесей). Подставив выражение (14.14) в (14.13), получим уравнение

$$I(\bar{q}) = \langle f \rangle^{2} \sum_{n,m} \{ \exp \left[i\bar{q}(\bar{r}_{n} - \bar{r}_{m}) \right] \exp \left[i\bar{q} \sum_{t} c_{t} \times (\bar{u}_{t,n} - \bar{u}_{t,m}) \right] \} = \langle f \rangle^{2} \sum_{n,m} \{ \exp \left[i\bar{q}(\bar{r}_{n} - \bar{r}_{m}) \right] \times \prod_{t} \exp \left[i\bar{q}(\bar{u}_{t,n} - \bar{u}_{t,m}) c_{t} \right] \}.$$
(14.15)

Для точного вычисления уравнения (14.15) методом прямого суммирования надо найти смещение всех атомов ансамбля в кристалле, т. е. необходимо знание детального распределения дефектов. Однако в связи с тем, что из-за большого числа атомов в рассеивающем объеме интенсивность рассеяния при том или ином девающем объеме интенсивность рассеяния при том или ином детальном распределении дефектов практически совпадает со средней интенсивностью для концентрации дефектов с, то для вычисления $I(\vec{q})$ можно ограничиться средним распределением и провести усреднение II по всем дефектам **. Среднее от каждого множителя по числам $c_t=1$ или 0 будет $<\exp[iqc_t(\vec{u}_{t,n}-\vec{u}_{t,m})]>=c\exp[iq(\vec{u}_{t,n}-\vec{u}_{t,m})]+(1-c)$, а среднее значение II в пренебрежении членами выше $c^2(c \ll 1)$ равно

$$< \prod_{t} \{ c \exp \left[i \overline{q} (\overline{u}_{t,n} - \overline{u}_{t,m}) \right] + (1 - c) \} > =$$

* Для точечных дефектов в t находится сам дефект, для линейных через t проходит линия дефекта, для частиц в t находится их центр; $\varphi_{t,n}$ отлична от нуля только для ячейки t (точечные дефекты) или для расстояния $|\overline{R_t} - \overline{R_n}| < r_0$, где r_0 — радиус частицы (или предвыделения). Убывание $\overline{u}_{t,n}$ с расстоянием от дефекта происходит значительно медленнее.

** При этом c_t рассматривают как статистически независимые величины, принимающие значение единицы с вероятностью c и нуля с вероятностью 1-c.

$$= 1 + c \sum_{t} \{ \exp\left[iq\left(\overline{u}_{t,n} - \overline{u}_{t,m}\right)\right] - 1 \} \approx$$
$$\approx \exp\left\{c \sum_{t} \{ \exp\left[iq\left(\overline{u}_{t,n} - \overline{u}_{t,m}\right)\right] - 1 \} \} = \exp\left(-\overline{T}\right).$$

И окончательно

$$I(\bar{q}) = \langle f \rangle^{2} \sum_{n,m} \{ \exp [i\bar{q}(\bar{r}_{n} - \bar{r}_{m})] \exp (-T) \}, \qquad (14.16)$$

rge $T = c \sum_{t} \{ 1 - \exp [i\bar{q}(\bar{u}_{t,n} - \bar{u}_{t,m})] \}.$

Основной вклад в $I(\overline{q})$ вносят члены с большим расстоянием $\delta R_{n,m}$ между атомами в n и m, так как, во-первых, их число больше, чем число членов с $\delta R_{n,m} \rightarrow 0$, во-вторых, при $\delta R_{n,m} \rightarrow \infty$ разность $u_{t,n} - u_{t,m}$ мала, т. е. мала разность фаз между атомными амплитудами, а значит, велик вклад таких членов в общую величину суммы.

Поэтому целесообразно рассмотреть выражение

$$\lim_{\substack{\delta R_{n,m} \to \infty \\ -\overline{u}_{t,m}}} T = 2M + iB, \text{ rge } 2M = c \lim \sum_{t} \{1 - \cos \left[\overline{q} \left(\overline{u}_{t,n} - \overline{u}_{t,m}\right)\right]\}; B = c \lim \sum_{t} \sin \left[\overline{q} \left(\overline{u}_{t,n} - \overline{u}_{t,m}\right)\right].$$

Учитывая, что для $\delta R \to \infty$ лишь одно смещение из пары заметно отлично от нуля и что $u_{t,n} = -u_{t,n}$, получим

$$2M = 2c \sum_{t} \{1 - \cos \bar{q} \, \bar{u}_t \}, \ B = c \lim \sum_{t} \bar{q} \, (\bar{u}_{t,n} - \bar{u}_{t,m}). \ (14.17)$$

Теперь выражение (14.16) можно представить в виде

$$I(\bar{q}) = \langle f \rangle^{2} \sum_{n,m} \{ \exp [i\bar{q}(\bar{r}_{n} - \bar{r}_{m})] \exp (-iB) \exp (-2M) \} + + \langle f \rangle^{2} \sum_{n,m} \{ \exp [i\bar{q}(\bar{r}_{n} - \bar{r}_{m})] [\exp (-T) \exp (-2M) \times \times \exp (-iB)] \} = I_{0}(\bar{q}) + I_{1}(\bar{q}).$$
(14.18)

Первое слагаемое представляет собой интенсивность правильных брэгговских отражений для кристалла с дефектами и является δ -образной функцией, принимающей максимальные значения при целочисленных $[\bar{q}, (\bar{r}_n - \bar{r}_m) - B]$. Оно отличается от аналогичного выражения (6.13) для идеального кристалла заменой F на среднее значение $\langle f \rangle$, наличием множителя ехр(-2M), определяющего ослабление интенсивности правильных отражений за счет статических искажений, создаваемых дефектами, а также изменением векторов ОР вследствие средней деформации решетки, возникающей при введении дефектов и приводящей к смещению брэгговских максимумов.

Второе слагаемое $I_1(\overline{q})$ не содержит б-функции, так как при $\delta R_{n,m} \rightarrow \infty$ второй член (в квадратных скобках) стремится к нулю, а не к отличному от нуля пределу. Таким образом, оно показывает

интенсивность диффузного рассеяния в точке обратного пространства на конце вектора \overline{q} [ср. с выражениями (7.9) и (8.5)].

Теперь в соответствии с уравнением (14.18) дефекты различного типа можно разделить на два класса.

Для дефектов *I* класса *M* конечно. В этом случае введение дефектов не вызывает изменения в δ -образном распределении интенсивности правильного отражения, т. е. не происходит уширения линий. Влияние дефектов этого класса сводится к ослаблению интегральной интенсивности и к сдвигу рефлексов на величину *B* в формуле (14.17), а также к появлению диффузного рассеяния, интенсивность которого дается $I_1(q)$ *. Отметим, что exp(-2M) опре-



деляется не средними квадратичными смещениями, а более сложной формулой (14.17).

Для дефектов II класса M бесконечно. При этом интенсивность $I_0(q)$ становится нулевой, а все рассеяние $I_1(q)$ плавно меняется, и даже в бесконечном кристалле не может быгь

Рис. 14.6. Влияние дефектов I и II классов на распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей:

а — идеальный кристалл (интенсивность разных линий приведена к одинаковой величине); б — кристалл с дефектами I класса; в — кристалл с дефектами II класса

разбито на линию и фон. Однако, как показал М. А. Кривоглаз, при малой концентрации дефектов *с* распределение интенсивности $I_1(q)$ имеет узкие колоколообразные максимумы, интегральная интенсивность которых в $[1-\exp(-2M)]$ раз меньше, чем интенсивность правильных отражений в идеальном кристалле. Ширина такого максимума пропорциональна *с*, максимум сдвинут на величину, пропорциональную *сq* и значительно меньшую, чем сдвиг правильного отражения. Такой максимум будет восприниматься экспериментально как уширенное правильное отражение (рис. 14.6).

Таким образом, дефекты II класса приводят к возникновению «квазилиний», которые интерпретируются как уширенные правильные отражения.

Принадлежность дефектов к I или II классам определяется величниой суммы в формуле (14.17). Так как для конечного числа первых слагаемых сумма всегда конечна, то требуется исследовать лишь остаток для больших $\delta R_{t.n.}$. Тогда 1— $\cos(\overline{qu}_{t.n.})$ можно заменить первым членом разложения $0,5(qu_{t.n.})^2$, и в связи с тем, что при большом расстоянии от дефекта $u_{t.n.}$ плавно меняется с расстоянием, сумму можно заменить интегралом по объему.

^{*} Разделение измеряемой интенсивности на интенсивность рефлекса и диффузный фон возможно строго только для бесконечного кристалла. В кристалле конечных размеров такое разделение приближенно.

Таким образом, задача исследования сходимости суммы формулы (14.17) сводится к изучению сходимости интеграла:

$$= \underbrace{ \begin{bmatrix} 1 \\ V \\ \infty \end{bmatrix}}_{\infty} \int_{r>r_0} \overline{q} \, \overline{u}_{t,n} \, dV,$$
 (14.19)

где r — расстояние, значительно превышающее период решетки.

Принадлежность дефекта к I или II классам определяется асимптотическим законом изменения смещений на большом расстоянии от дефекта. Дефекты конечных размеров, как следует из теории упругости, вызывают смещения $u \sim r^{-2}$ на расстоянии, значительно превышающем их размеры. В этом случае интеграл (14.19) сходится; дефекты относятся к I классу (точечные дефекты, изолированные частицы новой фазы, дислокационные петли и т. п.).

Если же смещения меняются пропорционально r^{-1} , то интеграл расходнтся; такие дефекты (протяженные хотя бы в одном направлении на всю длину кристалла), как дислокации, дефекты упаковки, дислокационные скопления, относятся ко II классу, т. е. вызывают уширение линий. Иначе говоря, дефекты относятся ко II классу, если их протяженность в одном или двух направлениях соизмерима с размером кристалла. Для таких дефектов смещения убывают как $r^{-3/2}$ или медленнее. Если смещения убывают как r^{-2} или быстрее, то дефекты относятся к I классу.

Строго говоря, для кристаллов конечного размера *M* всегда конечно. С другой стороны, при больших, но конечных значениях *M* множитель exp(—2*M*) становится настолько малым, что экспериментально дефект будет отнесен ко II классу.

Таким образом, практическим критерием принадлежности дефектов ко II классу является значение $2M \gg 1$, а так как M есть функция и q (т. е. HKL), то одни и те же дефекты в одинаковой концентрации могут проявлять себя как дефекты либо I класса (для малых HKL), либо II (для больших HKL). Это особенно отпосится к выделениям фазы и дислокационным петлям.

Естественно, что дефекты II класса всегда вызывают уширение линий. Если $2M \leq 1$, то дефект относится к I классу. Отметим, что эти нетривиальные выводы из теории М. А. Кривоглаза были подтверждены экспериментально. Подробнее это будет рассмотрено в п. 14.3 и в гл. 18.

14.3. Анализ дефектов по уширению линий

Наиболее часто изучение дефектов проводят по уширению линий на рентгенограмме поликристалла. В то же время выражение (14.18) показывает интенсивность в точке обратного пространства на конце вектора \overline{g} . Для получения интенсивности рассеяния от поликристалла надо $I(\overline{g})$ проинтегрировать по сфере радиусом g. Тогда интенсивность, приходящаяся на единицу длины дебаевского кольца, т. е. на единицу площади сферы узла OP, будет в $4\pi g^2$ раз меньше. Так как «квазилиния» имеет максимум вблизи узла ОР, то $|\tilde{g}| = 1/d_{HKL}$ и

$$I_D(q) = (p_{hkl} d_{HKL}^2 / 4\pi) \int_{s} I(q) \, ds, \qquad (14.20)$$

где интеграл берется по поверхности сферы *s* радиуса *g* в пространстве OP, а *p*_{hkl} — фактор повторяемости, учитывающий частоту выхода нормалей к плоскости (*hkl*) на поверхность узла OP.

Конкретное выражение для $I_D(q)$ зависит от типа дефектов, а мерой уширения является величина

 $\beta = \int_{2\vartheta_1}^{2\vartheta_2} f(2\vartheta) \, d2\vartheta/f(0)$ (рис. 14.7). Профиль линии

обычно регистрируется на дифрактометре, а $2\vartheta_1$ и $2\vartheta_2$ углы, при которых интенсивность квазилинии или линии сливается с фоном. В связи с трудностью точного определения этих углов за меру уширения принимают так называемую интегральную ширину β , а не ширину «по подошве» $\Delta 2\vartheta = 2\vartheta_2 - 2\vartheta_1$.

Первый тип дефекта — ограниченность размера кристаллита (дисперсность), которая, как показано в гл. 6 (см. п. 6.4), вызывает уширение $\beta = \zeta \lambda / D_{hkl} \cos \vartheta$ (14.21), где D_{hkl} —средний размер кристаллитов в направлении нормали к отражающей плоскости, ζ —множитель, учитывающий форму частиц и индексы отражающей плоскости. Диапазон изменений этой величины составляет от 0,98 до 1,39. Учитывая экспериментальные погрешности определения β , можно принять для всех отражений $\zeta \approx 1$.

Наиболее часто определение размера частиц по уширению проводят для порошков, получаемых, например,



Рис. 14.7. Размытие кривой физического уширения под действием геометрических факторов

прокаливанием гидроокиси или восстановлением карбонила металла. Такие дисперсные порошки используют при производстве катализаторов, так как они характеризуются очень развитой удельной поверхностью.

Б. С. Белецкий (1958 г.), исследовал влияние температуры прокаливания кокса, служащего сырьем для производства графитовых электродов, на размеры и форму его частиц. Оказалось, что кристаллиты кокса имеют форму, близкую к дискообразной. Средний диаметр дисков D возрастает с температурой прокаливания значительно быстрее толщины h, что характеризуется данными:

Температу	pa	пр	ока	али	ва	ни	я,					
°C	•							750	900	1100	1300	1500
D, нм								3,5	4.5	6,5	9.0	11.5
h, нм								2,0	3,0	3,5	4,0	4,5

Диски параллельны базисной плоскости решетки графита, а их высота совпадает с осью *с*.

Дж. Лэнгфорд (1968 г.) сопоставил средний размер порошинок карбонильного никеля, определенный из уширения линий (25 ± 1 нм) и по данным просвечивающей электронной микроскопии (22 ± 1 нм). Совпадение результатов вполне удовлетворительное.

Максимальный размер кристаллитов, которые вызывают измеримое уширение линий, можно получить, считая, что минимальная ширина равна спектральной ширине линии $K_{\alpha_1} (\Delta \lambda / \lambda \approx 10^{-3})$. Тогда уширение $\Delta 2\vartheta =$ $= tg \vartheta \Delta \lambda / \lambda = 10^{-3} tg \vartheta$, а $D_{hkl} = \lambda / (\cos \vartheta tg \vartheta 10^{-3}) =$ $= 2d_{hkl} 10^3 \approx 200 \div 300$ нм. Однако в связи с тем, что при таком малом уширении ошибка в его определении велика, практически за предел размера кристаллитов принимают величину D = 0,15 мкм.

Трудно получить такой массивный (не порошковый) образец, в котором размеры зерен были равны 0,15 мкм или меньше. Тем не менее в массивном материале наблюдается иногда уширение от дисперсности, если субструктура образца характеризуется субзернами или блоками со средним размером D < 0,15 мкм.

Еще одной причиной, которая может вызвать уширение, пропорциональное sec ϑ , является наличие в материале дефектов упаковки (ДУ).

Известно, что в материалах с плотноупакованными кристаллическими структурами (г. ц. к. и г. п.) возможно нарушение чередования плотноупакованных слоев. Так, вместо последовательности... *АВАВАВ...* базисных плоскостей (001) в г. п. решетке может возникнуть ее нарушение ... *АВАСАВ....*, т. е. образуется ДУ. Нарушение последовательности ...*АВСАВС...* плоскостей {111} в г. ц. к. решетке приводит также к образованию ДУ (например, последовательность... *АВСАСАВС...*).

23-119

Дефекты упаковки возникают в процессе роста кристаллов и при пластической деформации.

Теория рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах с ДУ показывает, что они приводят к симметричному уширению линий, а в случае г. ц. к. решетки дополнительно вызывают асимметрию и сдвиг линий, величина которых зависит от концентрации ДУ и *HKL*.

Уширение, вызываемое ДУ, как следует из теории, аналогично уширению от малости частиц, но величина его зависит от концентрации дефектов и от индексов интерференции. Поэтому в случае присутствия ДУ по выражению (14.21) определяют эффективный размер кристаллитов $D_{эф\phi}$, а не истинный D_{ucr} . Эти величины связаны между собой соотношением $1/D_{э\phi\phi} = 1/D_{ucr} + 1/D_{\pi}$ (14.22), где D_{π} —фиктивный размер частиц, величина которого определяется уширением от ДУ. Если $D_{ucr} >$ >0,15 мкм, то $D_{э\phi\phi}$ определяется только ДУ. Так как D_{π} зависит от концентрации ДУ и от *HKL*, наличие ДУ может приводить к кристаллографической анизотропии в величине $D_{э\phi\phi}$, даже если истинный размер частиц не зависит от кристаллографического направления,

Таким образом, дисперсность кристаллитов, малость субзерен или блоков (D < 0,15 мкм), наличие в материале ДУ вызывает уширение линий, пропорциональное sec ϑ .

Уширение от хаотически распределенных дислокаций

В соответствии с уравнением (14.1) дислокации вызывают смеще-ние атомов из узлов кристаллической решетки. При хаотическом распределении дислокаций смещение атома определяется суперпозицией смещений от каждой дислокации, поэтому феноменологически результат действия дислокационных полей можно рассматривать как локальное изменение межплоскостного расстояния. Иными словами, бывшие параллельными в идеальном кристалле плоскости (hkl) становятся как бы гофрированными, а расстояние между ними уже не постоянно по всему объему кристалла, а непрерывно меняется от $d_0 - \Delta d_m$ до $d_0 + \Delta d_m$, где $d_0 \rightarrow$ межплоскостное расстояние в идеальном кристалле, а Δd_m — усредненное по всему облучаемому объему максимальное изменение расстояния между плоскостями (hkl). Величина $\Delta d_m/d_0$ характеризует усредненное по кристаллу максимальное значение однородной деформации микрообъемов и называется микродеформацией решетки. Целесообразнее микродеформацию усреднять не только по объему кристалла, но и по величине, т. е. $e = \Delta d/d_0$, где Δd — среднее по величине изменение межплоскостного расстояния в объеме кристалла V, т. е. $\Delta d =$ $= (\Sigma \Delta d_i V_i) / V.$

Ясно, что области кристаллита с измененным d будут давать дифракционный максимум (линию) под углом v, отличным от угла для идеального кристалла ϑ_0 . А так как *d* меняется непрерывно, то кристалл будет «отражать» в диапазоне углов $\vartheta_0 \pm \Delta \vartheta_m$, т. е. дифракционная линия уширится.

Нетрудно видеть, что величина уширения $2\Delta 2\vartheta_m = = 4(\Delta d_m/d_0) \operatorname{tg} \vartheta_0^*$ [см. выражение (14.2)], а с учетом усреднения микродеформаций по величине и экспериментального определения интегральной ширины, а не ширины линии «по подошве» уширение $\beta = 4e \operatorname{tg} \vartheta_0$ (14.23).

Дефекты решетки, вызывающие микродеформации величиной е, увеличивают упругую энергию кристалла на величину (расчет ведут в рамках теории упругости для куба с единичным ребром, но для трех направлений, параллельных главным напряжениям):

$$A=3\int dA=3\int_{0}^{\Delta d}\sigma dl=3\int_{0}^{e}eEde=3Ee^{2}/2.$$

Если единица длины линии дислокации характеризуется упругой энергией є, то прирост упругой энергии единицы объема кристалла равен сумме є всех дислокаций (хаотическое распределение), и их плотность составит $\rho = A/\varepsilon = 3Ee^2/2\varepsilon$ (14.24). Выражая е через ρ из уравнения (14.24), получим

$$\beta = 3,26 \quad \sqrt{\epsilon/E} \quad \sqrt{\rho} \text{ tg } \vartheta_0. \tag{14.25}$$

Следовательно, уширение от хаотически распределенных дислокаций пропорционально $V \bar{\rho}$ и tg ϑ .

Такой же по форме результат был получен М. А. Кривоглазом, который строго рассмотрел рассеяние рентгеновских лучей на кристаллах с дефектами в рамках кинематической теории и получил выражения (14.18) и (14.20). Дислокации относятся к дефектам II класса. Поэтому $I_0=0$, а I_1 с учетом выражений (14.18) и (14.20) выражается формулой

$$I_D(x) = 2\pi^2 d^2 N^2 p_{hkl} F^2 (V/\sigma_D) \exp(-\pi x^2/\sigma_D^2), \qquad (14.26)$$

где x — угол дифракции; d — межплоскостное расстояние; phu — фактор повторяемости; F — структурная амплитуда; N — число кристаллитов в единице объема; V — облучаемый объем. Величину σр определяют из выражения

$$\sigma_D = \sqrt{\alpha_D b^2 q^2 l}$$

где α — константа, зависящая от типа кристаллической решетки; l — логарифмическая функция, слабо зависящая от ρ и размера кристаллита R:

$$l = \ln \left[\sqrt{\pi \rho \alpha} R \ln \left(\sqrt{\pi \rho \alpha} R \right) \right].$$

Распределение интенсивности на дифрактограмме поликристалла (14.26) характеризуется интегральной шириной

$$\beta = \sqrt{b^2 l/3} \sqrt{\rho} \operatorname{tg} \vartheta_0. \tag{14.27}$$

* Анализ уширения ведут обычно по дифрактограммам, где регистрируют углы поворота детектора, т. е. 20. Выражение (14.27) по форме совпадает с формулой (14.25). Рассмотрим коротко определение плотности дислокаций по уширецию линий. В уравнение (14.25) входит величина упругой энергии единицы длины дислокации $e_{\rm B} = (Gb^2/4\pi) \ln (r/r_0)$, а для краевой $e_{\rm KP} = = e_{\rm B}/(1-\nu)$, где $\nu -$ коэффициент Пуассона. Для расчетов можно принять $e \approx \gamma Gb^2$, где $\gamma = 0.5 \div 1.0$ (И. И. Новиков).

Теперь выражение (14.25) имеет вид

$$\beta = 3,26 \ V \overline{\gamma b^2 G/E} \ V \overline{\rho} \ \text{tg} \ \vartheta_0 \approx 1,4b \ V \overline{\rho} \ \text{tg} \ \vartheta_0. \tag{14.28}$$

При выводе уравнение (14.28) принято G/E = 1/2(1+v); v=0,3; $\gamma=0,5.$ Из формулы (14.28) следует, что $\rho = (\beta^2/2b^2)\operatorname{ctg}^2 \vartheta_0$ (14.28'), где β — интегральная ширина, рад.

При определении плотности дислокаций из уравнения (14.27) следует учесть, что это выражение получено без учета природы кристалла (т. е. его упругих свойств) и зависимости смещения u_n от индексов направления, в котором смещение рассматривается. Кроме того, предполагалось, что упругое поле дислокации простирается на весь кристалл. Ясно, однако, что практически смещение атомов определяется главным образом близлежащими дислокация. М. Wilkens (1969 г.) ввел понятие «ограниченно-хаотического» распределения дислокаций, для которого $R = C_V / V \bar{\rho}$, где C_v характеризует особенности распределения дислокаций и взаимное влияние их полей. Практически можно считать, что $C_v = 5 \div 6$, и только для материалов с низкой энергией ДУ (менее 20 эрг/см²) $C_v = 7 \div 8$. Теперь $l = \ln \left[V \pi \alpha C_V \ln (V \pi \alpha C_V) \right]$, (a = 0.08 для г. ц. к. и 0,11 для о. ц. к.), а

$$\beta = V \rho b V \overline{l} V \overline{f(v, hkl)} \operatorname{tg} \vartheta$$

и соответственно $\rho = \beta^2 \operatorname{ctg}^2 \vartheta/[b^2 lf(v, hkl)]$ (14.29).

Функция f(v, hkl) учитывает ориентационные и упругие особенности дислокации. Для винтовой дислокации в г. ц. к. структуре $f(v, hkl) = (1-\Gamma)/3$, а в о. ц. к. $f(v, hkl) = 4(1-2\Gamma)/9$, где $\Gamma = (h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$. Выражения для f в случае краевой дислокации более громоздкие, однако их численные значения мало отличаются от значений f для винтовой дислокации.

Следовательно, $\rho = m\beta^2 \operatorname{ctg}^2 \vartheta_0/b^2$ (14.30), где коэффициент *m* определяют исходя из ожидаемого соотношения долей краевых и винтовых компонент дислокаций, типа кристаллической решетки, индексов *HKL* анализируемой линии и значений упругих характеристик *E*, *G*, v. Сопоставление плотностей дислокаций в сплавах Nb — 0,9 % (ат.) N (№ 1) и Nb — 0,9 % (ат.) O (№ 2) после деформации прокаткой, (10 %), определенных по уширению линии 400 (Си κ_{α} -излучение) и электронномикроскопически, характеризуется следующими данными:

			Сплав № 1	Сплав № 2
β·10-3, рад			6,3	6,0
р·10 ⁸ , мм ^{−2}			3,2/3,4	2,9/2,0

Примечание. В числителе — по уширению линии, в знаменателе — электронномикроскопически.

356

Произведение $m \operatorname{ctg}^2 \vartheta/b^2$, как показал предварительный расчет, равно $8 \cdot 10^{12} \operatorname{мm}^{-2}$.

На рис. 14.8 показана зависимость $\sqrt{\rho}$ от сдвиговых напряжений в пластически деформированных монокристаллах Си. Для малых напряжений ρ было найдено электронномикроскопически, а для больших — по уширению линий. В соответствии с теорией дислокаций зависимость должна быть линейной во всем диапазоне исследованных напряжений. На графике видно, что имеется вполне удовлетворительное совпадение результатов, полученных обоими методами.



Рис. 14.8. Зависимость плотности дислокаций от напряжения течения пластически деформированных монокристаллов меди (А. А. Козьма):

1 — по уширению рефлексов; 2 — электронно-микроскопические данные

Известны и другие экспериментальные работы, в которых также отмечается, что уширение от дислокаций действительно пропорционально tg v, а плотность дислокаций, рассчитанная по уширению, удовлетворительно коррелирует с данными прямых методов наблюдения дислокаций.

Все это подтверждает справедливость выводов теории рассеяния, разработанной М. А. Кривоглазом с сотрудниками, и позволяет использовать уширение для определения плотности дислокаций в деформированных материалах ($\rho > 10^6$ мм⁻²). Особенно ценен этот метод для изучения дислокаций при их высокой плотности ($\rho \ge 10^8$ мм⁻²), когда прямые методы практически неприменимы.

Прямыми методами часто наблюдается в деформированных материалах образование дислокационных скоплений (например, ячеистая структура). М. А. Кривоглаз рассмотрел поэтому эффекты, возникающие на рентгенограмме, для трех моделей дислокационных скоплений: а) стенок, содержащих равное число случайным образом расположенных дислокаций с противоположными векторами Бюргерса; б) стенок, состоящих из случайным образом расположенных дислокаций одного знака; в) стенок, образованных эквидистантно расположенными дислокациями одного знака. Положение стенок во всех моделях считается случайным, учитывается, что стенки, но векторы Бюргерса дислокаций и сами дислокационные линии располагаются вдоль характерных направлений в кристалле. Число степротивоположные векторы нок с дислокациями, которые имеют Бюргерса в моделях б и в, считается одинаковым.

Очевидно, что модели *а* и особенно *б* упрощенно описывают яченстую структуру, а модель *в* является моделью границ блоков или субзерен. Анализ показал, что объединение в стенки (модели a и b) слабо меняет распределение интенсивности вдоль q, а следовательно, и $I_D(x)$ в выражении (14.26). Ширина распределения определяется лишь плотностью дислокаций, а не размером ячеек, она по-прежнему пропорциональна tg ϑ *.

Для модели в уширение пропорционально sec 9.

Анализ комплексной модели, в которой дислокации расположены как в границах блоков (D < 0,15 мкм), так и внутри, показал, что уширение уже становится пропорциональным tg ϑ , если одна дислокация внутри блоков приходится на три блока. Если же их плотность меньше этой величины, то по доле уширения, пропорциональной sec ϑ , можно найти средний размер блоков D, а по доле уширения, пропорционального tg ϑ , — плотность дислокаций внутри блоков, используя для этого выражения (14.21) и (14.29). Если же плотность дислокаций больше, чем дислокация, на один—три блока, то по уширению можно найти лишь плотность дислокаций внутри. Подробнее об этом будет сказано в п. 14.5. Следует отметить, что блоки размером D < 0,15 мкм очень редко обнаруживаются при исследовании массивных образцов.

Таким образом, часть дефектов II класса [и I класса при большом М в формуле (14.8)] вызывает уширение, пропорциональное sec & (дисперсность кристаллитов, малость блоков, ДУ), а частьпропорциональное tg of (дислокации и их скопления). Уширение, связанное с дефектами кристаллического строения, называют физическим. Однако линии на дифрактограммах и рентгенограммах уширяются и от инструментальных причин. Основные источники инструментального (геометрического) уширения следующие: расходимость первичного пучка, конечная (а не бесконечно малая) ширина приемной щели детектора, немонохроматичность излучения (дублет $K_{\alpha} - K_{\alpha}$), неточность выполнения условия фокусировки для всей площади плоского образца и др. Поэтому прежде чем анализировать дефекты по величине физического уширения, последнее надо выделить из общей интегральной ширины линии, т. е. отделить геометрическое уширение.

Инструментальное уширение можно зарегистрировать экспериментально, если снимать в тех же условиях эталон-образец, в котором физическое уширение близко к нулю (D>0,15 мкм, $\rho<10^8$ см⁻²). Обычно эталон изготавливают из деформированных образцов, прошедших рекристаллизацию обработки.

14.4. Методы выделения физического уширения

На рис. 14.7 показана функция f(y), описывающая уширение от физических факторов. Каждая ордината этой функции размывается под действием геометрических факторов в кривую g(20-y), площадь которой составляет $g'\beta'=f(0)f(y) dy$, где g', β' — высота максимума и интегральная ширина элементарной кривой g(20-y).

^{*} Дислокации, заторможенные у препятствия, образуют плоское скопление из n дислокаций, энергия которого в n раз больше, чем у того же числа изолированных дислокаций. Поэтому уширение от скопления пропорционально tg ϑ и в $\sqrt[3]{n}$ раз больше, чем от хаотически распределенных дислокаций.

Инструментальные факторы не изменяют величину рассеянной энергии, а лишь увеличивают угловой интервал рассеяния.

Функция $g(2\vartheta - y)$ описывает лишь форму кривой. Высота ординаты в любой точке 2ϑ будет равна $g'g(2\vartheta - y)$. Экспериментальный профиль h является результатом наложения размытых кривых g, полученных от всех участков физического профиля:

$$h(0) h(2\vartheta) = \int g' g(2\vartheta - y) dy;$$

 $h(2\vartheta) = [f(0)/h(0)\beta'] \int f(y) g(2\vartheta - y) dy.$

В связи с тем, что нас интересует только форма кривых, а не их высота, функции h и f можно нормировать так, чтобы f(0)//h(0) $\beta' = 1$. Тогда

$$h(2\vartheta) = \int f(y) g(2\vartheta - y) dy = \int g(y) f(2\vartheta - y) dy. \qquad (14.31)$$

Это уравнение для h называют сверткой функций f и g.

Метод гармонического анализа

Функции h, f, g можно выразить через интегралы Фурье (разложить их в ряды Фурье на интервале — α , α). Например:

$$f(2\vartheta) = \int_{-\alpha}^{\alpha} F(t) \exp\left(-\frac{2\pi i 2\vartheta t}{2\alpha}\right) dt. \qquad (14.32)$$

Коэффициенты F(t), H(t), G(t) есть Фурье-трансформанты соответствующих функций и находятся из уравнения типа

$$F(t) = \frac{1}{2\alpha} \int_{-\alpha}^{+\alpha} f(2\vartheta) \exp(2\pi i 2\vartheta t/2\alpha) d2\vartheta.$$
(14.33)

Если в уравнении (14.31) выразить g через Фурье-трансформанты, то

$$h(2\vartheta) = \int_{-\alpha}^{+\alpha} f(y) \int_{-\alpha}^{\alpha} G(t) \exp\left[-2\pi i \left(2\vartheta - y\right) t/2\alpha\right] dt dy =$$

= $\int_{-\alpha}^{\alpha} G(t) \exp\left(-2\pi i 2\vartheta t/2\alpha\right) \int_{-\alpha}^{\alpha} f(y) \exp\left(2\pi i y t/2\alpha\right) \times$
× $dt dy = 2\alpha \int_{-\alpha}^{\alpha} G(t) F(t) \exp\left(-2\pi i 2\vartheta t/2\alpha\right) dt$.

Сравним полученное выражение с интегралом Фурье для функции h [уравнение типа (14.32)] и получим, что $H(t) = 2\alpha G(t) F(t)$ (14.34).

Таким образом, определив коэффициенты разложения в ряд Фурье (на одинаковом интервале — α , α) экспериментально регистрируемых функций h и g, можно найти Фурье-трансформанты функции физического уширения $F(t) = H(t)/2\alpha G(t)$. Учитывая, что Фурье-трансформанты (в общем случае) — комплексные, получим

$$F_{g}(t) + iF_{M}(t) = \frac{1}{2\alpha} \frac{H_{g}(t) + iH_{M}(t)}{G_{g}(t) + iG_{M}(t)} = \frac{1}{2\alpha} \frac{[H_{g}(t) + iH_{M}(t)][G_{g}(t) - iG_{M}(t)]}{G_{g}^{2} + G_{M}^{2}}.$$

Отсюда

$$F_{g} = (H_{g} G_{g} + H_{M} G_{M})/2\alpha (G_{g}^{2} + G_{M}^{2});$$

$$F_{M} = (H_{M} G_{g} - H_{g} G_{M})/2\alpha (G_{g}^{2} + G_{M}^{2}).$$
(14.35)

При обработке экспериментальных кривых для определения *H* (*t*) и *G* (*t*) интегрирование в выражении (14.33) заменяют суммированием. Поэтому

$$f(2\vartheta) = \sum_{t} F(t) \exp(-2\pi i 2\vartheta t/2\alpha) =$$
$$= \sum_{t} \left\{ (F_g + iF_M) [\cos(2\pi t 2\vartheta/2\alpha) - i\sin(2\pi t 2\vartheta/2\alpha)] \right\}.$$

Учтем, что в соответствии с уравнением (14.33) F(t) и F(-t) величнны комплексно сопряженные. Тогда $F_g(t) = F_g(-t)$; $F_M(-t) = -F_M(t)$, в связи с тем, что суммирование проводится по всем t (положительным и отрицательным):

$$f(2\vartheta) = F(0) + 2\sum_{t=1} \{F_g(t) \cos(2\pi t 2\vartheta/2\alpha) + F_M(t) \sin(2\pi t 2\vartheta/2\alpha)\}.$$
(14.36)

Используя Фурье-трансформанты функции f, можно найти не **т**олько форму линии физического уширения по уравнению (14.36), но и интегральную ширину β .

Действительно, с учетом уравнения (14.33) при t = 0 и уравнения (14.36) при $2\vartheta = 0$ имеем

$$\beta = \frac{\int f(2\Phi) d2\Phi}{f(0)} = \frac{F(0)}{F(0) + 2\sum_{t=1}^{\infty} F_g(t)} 2\alpha =$$
$$= \frac{1}{1 + 2\sum_{t=1}^{\infty} F_g(t)/F(0)} 2\alpha.$$
(14.37)

Метод аппроксимации

Обозначим интегральную ширину линии образца $B = \int h (2\vartheta) d 2\vartheta / h (0)$, эталона $b = \int g (2\vartheta) d 2\vartheta / g (0)$ и функции физического уширения $\beta = \int f (2\vartheta) d 2\vartheta / f (0)$.
Так как масштаб по оси ординат не должен изменять интегральной ширины линии, примем g(0) = f(0) = 1. Тогда, выразив $h(2\vartheta)$ из уравнения (14.31), получим

$$B = \iint f(y) g(2\vartheta - y) dy d2\vartheta / (\int f(y) g(y) dy).$$

Tak kak $\int g(2\vartheta - y) dy = \int g(y) dy = \int g(2\vartheta) d2\vartheta$ (cm. phc. 14.7),
to $B = \int f(y) dy \int g(2\vartheta) d2\vartheta / \int f(y) g(y) dy =$
 $= \beta b / \int f(y) g(y) dy.$ (14.38)

Метод аппроксимации заключается в том, что кривые $\int u g$ аппроксимируют какими-либо аналитическими функциями и находят по уравнению (14.38) связь между B, b и β . Это функции типа Гаусса ехр(— γy^2), Коши $(1+\gamma y^2)^{-1}$ или $(1+\gamma y^2)^{-2}$. Под-



Рис. 14.9. График поправок на (a_1-a_2) дублет для разных функций: $1 - e^{-\alpha x^2}$; $2 - 1/(1 + \alpha x^2)^2$; $3 - 1/(1 + \alpha x^2)$

ставив в уравнение (14.38) вместо f и g функции типа Коши, например, получим $B=b+\beta$; для функций типа Гаусса $B^2=b^2+\beta^2$, а для $g=(1+\gamma y^2)^{-1}$ и $f=(1+\gamma y^2)^{-2}$ $\beta=0.5B(1-b/B+\sqrt{1-b/B})$.

Прежде чем выделить физическое уширение, в величины *B* и *b* надо внести поправку на долю уширения, связанного с дублетностью K_{α} -излучения. Дело в том, что компонента $K_{\alpha_{\alpha}}$ дает точно такую же линию, как и K_{α_1} , но сдвинутую на междублетное расстояние $\delta = (\lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1}) \operatorname{tg} \vartheta/\lambda_{\alpha_1}$ и вдвое меньшей интенсивности. Наложение линий от двух компонент K_{α} -излучения приводит к тому, что результирующая линия будет уширена. Этого не учитывали при выводе уравнения (14.38). Поэтому до выделения β методом апроксимации надо в уширения *B'* и *b'*, определенные экспериментальным путем, внести поправку на дублетность графически (рис. 14.9*).

14.5. Методы разделения вклада дисперсности и микродеформаций в физическое уширение

Как уже упоминалось, угловая зависимость β позволяет определить основной источник уширения. Если $\beta \sim \sec \vartheta$, то уширение вызвано дисперсностью кристаллитов (частиц); если $\beta \sim tg \vartheta$, то причиной

^{*} Возможно также выделить Ка-компоненту линии методом Речингера (см. Рентгенографический и электроннооптический анализ).

уширения являются дислокации или их скопления, характеризующиеся дальнодействующими полями искажений.

Возможен, однако, случай, когда угловая зависимость уширения лежит между tg ϑ и sec ϑ . Наиболее часто такая ситуация встречается в ультрадисперсных порошках пластичных материалов, т.е. в частицах с D < 0,15 мкм имеются дислокации или другие дефекты II класса. Следует отметить, что неоднородность химического состава сплавов, приводя к локальным изменениям периодов кристаллической решетки (а следовательно и межплоскостных расстояний), вызывает уширение линий $\beta = 4 \Delta d \operatorname{tg} \vartheta/d_0$. Если неоднородность имеримо, пропорционально tg ϑ и его принципиально нельзя отделить от уширения, вызванного дислокациями. В литых сплавах, где, как правило, $\rho < 10^8$ см⁻², если $\beta \sim \operatorname{tg} \vartheta$, то по величине уширения можно определить неоднородность химического состава.

Хотя в массивных деформированных материалах уширение в большинстве случаев пропорционально tg ϑ , но если в них имеются блоки размером менее 0,15 мкм или DУ, приводящие в соответствии с уравнением (14.22) к $D_{\vartheta \varphi \varphi} < 0,15$ мкм, то угловая зависимость уширения также может находиться между зависимостью tg ϑ и sec ϑ . Во всех случаях, когда зависимость β от ϑ лежит между tg ϑ и sec ϑ , можно определить $D_{\vartheta \varphi \varphi}$ и среднюю величину микроности и от микродеформаций методом гармонического анализа профиля рентгеновской линии (ГАПРЛ), методом моментов или метолом аппроксимации.

В основе двух последних методов лежит модель образца (кристалла), состоящего из частиц (блоков) средним размером D по нормали к отражающей плоскости, причем каждая частица (блок) однородно упруго деформирована. Эта средняя по образцу деформация по величине (вдоль нормали к отражающей плоскости) равна e.

Метод ГАПРЛ основан на модели кристалла, состоящего из частиц (блоков) размером (по нормали к отражающей плоскости) $D = nd_0$, где n - число ячеек размером d_0 (межплоскостное расстояние) в частице. Средний по кристаллу размер частиц $\overline{D} =$ $= N_3 d_0 = \sum_n np_n$, где $p_n - доля$ частиц, содержащих n ячеек.

В двух других направлениях частица содержит N₁ и N₂ ячеек. Последние величины являются средними по всему образцу.

Каждая частица (блок) упруго деформирована. Величина этой микродеформации равна

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{L_t} = \sqrt{\overline{\Delta L_0^2}} / L_t$$

зависит от длины L_t , по которой она усредняется во всех частицах (блоках) образца, а $\Delta \overline{L}_t$ является средним по образцу смещенисм центра t-той ячейки из положения, соответствующего идеальной (недеформированной) решетки.

Априори нельзя утверждать, что одна из двух моделей всегда адекватна реальному кристаллу. Более реальной моделью массивного деформированного образца представляется модель на основе теории М. А. Кривоглаза. Из двух рассмотренных выше модель ГАПРЛ является более гибкой, так как учитывает распределение частиц по размерам и микродеформаций по области усреднения.

Метод ГАПРЛ

Расчет на основе кинематической теории (по данным Я.С. Уманского, 1967 г.) дает для интенсивности рассеяния от поликристалла, измеряемой вдоль \overline{g}_{HKL} , т. е. I (2 ϑ), следующее значение:

$$I(2\vartheta) = K(\vartheta) N_1 N_2 N_3 \sum_{t=-\infty}^{+\infty} \frac{N_t}{N_3} \overline{\exp\left[2\pi i h_3 \left(Z_t + t\right)\right]}, \quad (14.39)$$

где $\sqrt{\overline{Z_t^2}} = \sqrt{\overline{\Delta L_t^2}} / d_0$; h_3 — текущая координата вектора дифракции \overline{K} вдоль оси, параллельной \overline{g}_{HKL} (см. гл. 6, введение), т. е. $\overline{K} = h_3 \overline{g}_{HKL} / (d_0 g_{HKL})$. Среднее значение $\overline{h}_3 = l = \sqrt{H^2 + K^2 + L_2}$. Функция $I(2\vartheta)$ является периодической в обратном пространстве и может быть представлена в виде ряда Фурье

$$V(2\vartheta) = K(\vartheta) N\Sigma \{A(t) \cos(2\pi t h_3) + B(t) \sin(2\pi t h_3)\}, \quad (14.40)$$

где
$$A(t) = (N_t/N_3) \overline{\cos(2\pi l Z_t)}; B(t) = -(N_t/N_3)/\overline{\sin(2\pi l Z_t)}.$$

Рассмотрим коэффициенты A(t). Величина N_t — среднее по образцу число пар ячеек в колонке, разделенных t ячейками. Следовательно, N_t/N_3 зависит от длины колонки (т. е. размера частиц) и не зависит от смещения, т. е. от Z_t и l. В свою очередь величина Z_t определяется только микродеформациями. Поэтому

$$A(t) = A_{\rm II}(t) A_{\rm MKII}(t) = (N_t/N_3) \cos(2\pi l Z_t). \qquad (14.41)$$

Так как
$$N_t = \sum_{n=t} (n-t) p_n$$
 и $\sum p_n = 1$, то $A_{\pi}(0) = 1$, а
 $A_{\pi}(1) - A_{\pi}(2) = \left(2 \sum_{n=2} p_n - \sum_{n=1} p_n\right) / N_3 =$
 $= 1/N_3 = A_{\pi}(0) - A_{\pi}(1),$ (14.42)

если $p_1=0$, т. е. если в кристалле нет частиц размером в одну ячейку. В более общей форме можно записать $1/N_3 = A(t) - A(t+1)$, если $p_{n=t}=0$, т. е. если нет частиц, содержащих t ячеек и менее.

Коэффициент микродеформаций при малом $Z_t(Z_t l \sim 10^{-2})$ можно разложить в ряд, ограничившись первыми двумя членами:

$$\cos(2\pi l Z_t) \approx 1 - 2\pi^2 \ l^2 Z_t^2. \tag{14.42'}$$

Теперь уравнение (14.41) перейдет в следующее:

$$A(t) = A_{\pi}(t) \left(1 - 2\pi^2 t^2 \overline{Z_t^2} \right)$$
(14.43)

и для раздельного определения \overline{D} и $\varepsilon_{L_{t}}$ необходимо получить коэффициенты Фурье физического уширения двух линий. Если эти линии отличаются лишь порядком отражения, например *HKL* и 2*H*2*K*2*L*, то

$$A_{I}(t) = A_{\pi}(t) \left(1 - 2\pi^{2} t^{2} \overline{Z_{t}^{2}} \right);$$

$$A_{II}(t) = A_{\pi}(t) \left(1 - 2\pi^{2} 4t^{2} \overline{Z_{t}^{2}} \right).$$

36**3**

Решая эту систему уравнений для каждого t, можно найти

$$A_{\rm II}(t) = \left[4 \left(A_{\rm I}(t) - A_{\rm II}(t)\right)/3; \\ \overline{Z_t^2} = \frac{A_{\rm I}(t) - A_{\rm II}(t)}{2\pi^2 t^2 \left[4A_{\rm I}(t) - A_{\rm II}(t)\right]} \right]$$
(14.44)

В связи с тем, что теоретический интервал разложения в ряд Фурье должен в обратном пространстве охватывать всю область узла 00L OP (т. е. от l/2 до 3l/2), что соответствует $\Delta 2\vartheta_{\tau} =$ $= \lambda/(\cos \vartheta d_0) = 2 \text{ tg } \vartheta$, а экспериментальный интервал значительно меньше (из-за наличия других линий), экспериментально определяют номер коэффициента Фурье $t_3 = t \Delta 2\vartheta_{\tau}/\Delta 2\vartheta_3 = t 2 \text{ tg } \vartheta/\Delta 2\vartheta_3$, а соответствующее ему расстояние $L_t = t_3 d_0$. Поэтому практически $\overline{D} =$ $= N_3 L_t$ (при $t_3 = 1$). Так как уравнение (14.44) справедливо для одних и тех же t_3 , интервалы $\Delta 2\vartheta_3$ для двух линий выбирают так, чтобы $\Delta 2\vartheta_{31}/\Delta 2\vartheta_{311} = \cos \vartheta_{11}/\cos \vartheta_1$ (т. е. L_t одинаковы для обеих линий при одном и том же t_3).

Из-за статистических ошибок счета (см. п. 9.6) коэффициенты Фурье функции f (п. 14.4) определяют с дисперсией $s_F^2(t) = F^2(t) \left[\frac{s_H^2}{2}(t) / H^2(t) + s_G^2(t) / G^2(t) \right]$, где $s^2 = 2I_m/T + I_{\Phi}/T_{\Phi}$; I_m — интенсивность в максимуме линии; I_{Φ} — интенсивность фона; T и T_{Φ} — общее время съемки линии и фона.

Дисперсия $A_{\pi}(t)$ и $A_{\text{мкд}}(t)$ значительно больше (так как интенсивность линий второго порядка в несколько раз меньше, чем первого). Поэтому на практике обычно лишь 5—7 коэффициентов дисперсности и микродеформаций превосходят шум, т. е. $[A_{\pi}(t)]^2 > 2s^2(t)$. Ясно, что использование уравнений (14.32) и (14.37) с таким числом значимых коэффициентов Фурье приведет к большой погрешности в определяемой величине.

Метод моментов подробно описан в работах А. С. Кагана и А. П. Уникеля.

Метод аппроксимации

Пусть уширение, вызванное дисперсностью и микродеформациями, описывается функциями $M(2\vartheta)$ и $N(2\vartheta)$. Аппроксимируя эти функции аналитическими выражениями, можно получить, используя выражение типа (14.38), связь между β , β_N и β_M , где $\beta_N = \int N(2\vartheta) \times \langle 2\vartheta/N(0); \beta_M = \int M(2\vartheta) d2\vartheta/M(0).$

Наилучшей считается аппроксимация функции $N(2\vartheta)$ функцией Гаусса, а $M(2\vartheta) = \sin^2(\pi D 2\vartheta)/(\pi^2 4\vartheta^2 D)$. В этом случае, однако, трудно получить в явном виде связь между β , β_N и β_M . Вполне удовлетворительный результат получается, если аппроксимировать $M(2\vartheta)$ функцией Коши, а $N(2\vartheta)$ — функцией $[1+\gamma(2\vartheta)^2]^{-2}$. Тогда $\beta = (\beta_M + 2\beta_N)^2/(\beta_M + 4\beta_N)$ (14.45). Если $M(2\vartheta) = [1+\gamma(2\vartheta)^2]^{-1}$, а $N(2\vartheta) = \exp[-\gamma(2\vartheta)^2]$, то

$$\beta \approx 0.5 \left(\beta_M + \sqrt{-\beta_M^2 + 4\beta_M^2} \right). \tag{14.45'}$$

Учитывая, что, в соответствии с выражением (14.21) и (14.23), $\beta_M = \lambda \sec \Phi/D$, а $\beta_N = 4e \ {\rm tg} \oplus$ (14.46), возможно, определив β для двух линий, решить уравнение (14.45) или (14.45') относительно *D* и е или (если необходимо) относительно β_M и β .

Ясно, что для того чтобы найти связь между β_M и β_N [для первой и второй линии в соответствии с уравнением (14.46)], анализируемые линии должны различаться лишь порядком отражения, чтобы D и e были одинаковы.

Возможно, правда, подобрать такую пару линий, исходя из следующих соображений: если по размеру частицы не слишком анизотропны, то *D* слабо зависит от направления для таковых, образующих сравнительно малый угол (10—30°) друг с другом. Величину микродеформаций можно считать равной по двум направлениям, если упругие модули в этих направлениях одинаковы. Исходя из этих соображений, в качестве пары линий для о.ц.к. кристаллов можно брать линии 110—211—321.

Те же соображения используют для выбора пары линий (если линию второго порядка трудно зарегистрировать экспериментально) при проведении анализа методами ГАПРЛ или моментов.

14.6. Анализ структурных изменений, происходящих при нагреве деформированных материалов

При деформации плотность дефектов кристаллического строения возрастает; соответственно увеличивается внутренняя энергия материала. Поэтому наклепанное состояние термодинамически нестабильно при любой температуре. Уменьшение внутренней энергии, связанное с перераспределением или снижением плотности дефектов требует, однако, энергии активации Q. В связи с этим кинетика процессов, протекающих при нагреве деформированного металла, подчиняется уравнению типа Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(-Q/RT)$, где τ_0 и Q имеют различные значения для процессов, идущих (практически) при различных температурах.

Различают две группы процессов, происходящих при нагреве: явления возврата (отдыха) и явления рекристаллизации.

Рентгеноанализ возврата

При возврате происходит почти полное устранение точечных дефектов, перераспределение дислокаций, сопровождающееся уменьшением их суммарной упругой энергии (величины микродеформаций), частичная аннигиляция дислокаций разных знаков. Эти процессы обычно связывают с отдыхом. Заметное уменьшение плотности дислокаций и их перестроение с образованием и миграцией малоугловых границ определяют процессы полигонизации. Наиболее чувствительными методами изучения возврата являются измерение физических свойств (особенно электропроводности) и наблюдение рентгеновской дифракционной картины. Физическое уширение β с ростом температуры изохронного отжига вначале не изменяется, затем падает, достигая почти нулевого значения еще до начала рекристаллизации. Электросопротивле-



Рис. 14.10. Изменение профиля и физического уширения линии 211 стали 08Ю при дорекристаллизациюнном нагреве ($\tau = 1$ ч) после прокатки с обжатием 75 %:

1 — прокатка (β=8 мрад); 2 — нагрев до 300 °С (β=7 мрад); 3 — нагрев до 500 °С (β=2,4 мрад); 4 нагрев до 700 °С (β=0 мрад)

ние начинает уменьшаться сразу и доходит до значения недеформированного материала также до начала рекристаллизации. В то же время прочностные свойства достигают исходного (до деформации) значения только по окончании рекристаллизации обработки.

На рис. 14.10 показано изменение профиля ли- $21\bar{1}$ нии стали **08Ю** после холодной прокатки в зависимости OT температуры нагрева. Около каждого профиля лано соответствующее значение β. Видно, что нагрев на 500 °С приводит к разрешению дублета $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$, $\beta \approx 0$ при нагреве на 600 °C. а температура начала рекристаллизации для этой стали после прокатки с обжатием 75 % составляет около 650 °C. Отношение β211/β110 совпадает (в пределах ошибки эксперимента) с отношением tg $\vartheta_{211}/tg \vartheta_{110}$, т. е. изменение плотности дислокаций при нагреве можно рассчитывать по формуле (14.29).

На рис. 14.11 сопоставлено изменение электросопротивления $\Delta R/R$, ширины линии β и твердости НВ при нагреве деформированных железа и никеля (по данным Д. Вильсона, Л. Томассена, 1934 г.) О процессах, протекающих при полигонизации, весьма существенные данные были получены при изучении возврата деформированных монокристаллов. Еще в 1932 г. С. Т. Конобеевский и И. И. Мирер обнаружили, что вытянутые дифракционные пятна на лауэграмме деформированного кристалла каменной соли после нагрева разбиваются на узкие максимумы. В 1949 г. по-



Рис. 14.11. Изменение свойств холоднодеформированных образцов никеля (a) и α -железа (б): $1 - \beta_{311}; 2 - \beta_{220}; 3 - HB; 4 - \Delta R/R$

добный эффект на монокристалле Zn наблюдал P. Кан. Такое изменение связано с перестройкой дислокаций одного знака в стенки, образующие малоугловые границы блоков (полигонов), разориентированных относительно друг друга. Дислокации противоположных знаков частично аннигилируют. Упругая энергия малоугловых границ значительно меньше, чем энергия того же числа изолированных дислокаций.

Отметим, что ориентировка зерен в процессе возврата не изменяется, т. е. текстура описывается теми же идеальными ориентировками, но рассеяние текстуры уменьшается. Поэтому изучение изменения совершенства текстуры при нагреве также может служить методом изучения возврата.

Рентгеноанализ рекристаллизации

При рекристаллизации возникают новые зерна, которые растут за счет деформированной матрицы. Этот процесс

называют рекристаллизацией обработки. В ходе собирательной рекристаллизации одни вновь образовавшиеся зерна растут за счет других. Общее число зерен в образце при этом уменьшается, а их средний размер увеличивается.

Как уже указывалось, физическое уширение становится неизмеримо малым до начала рекристаллизации



Рис. 14.12. Влияние температуры нагрева на вид рентгенограмм (камера КРОС без вращения) вольфрама (линия 321):

а — деформация прокаткой (60 %); б — нагрев до 900 °С (1 ч), завершился возврат (разрешен α-дублет); в — нагрев до 1150 °С (1 ч), началась рекристаллизация обработки (острый «укол» показан стрелкой); г — нагрев до 1250 °С (1 ч), завершилась рекристаллизация обработки

обработки. При рекристаллизации на фоне сплошных линий рентгенограммы деформированного металла появляются небольшие яркие пятна («уколы»), полученные при дифракции от неискаженных рекристаллизованных зерен. Из-за гораздо меньшей плотности дефектов угловая ширина линии от рекристаллизованного зерна значительно меньше, чем от деформированного. Так как интегральная интенсивность определяется величиной рассеивающего объема, рефлекс от рекристаллизованного зерна из-за малой ширины будет характеризоваться значительно большей интенсивностью в максимуме, чем отражение от деформированной области того же объема. Поэтому он и будет виден малой областью большего почернения на фоне сплошной линии.

Ясно, что минимальный размер выявляемого рекристаллизованного объема зависит от величины облучаемого объема V и рассеивающей способности кристалла F (структурного фактора интенсивности). Чем меньше V и больше F, тем меньше выявляемый размер рекристаллизованных зерен. В среднем он составляет 1—3 мкм. Температуру, при которой для данных условий нагрева деформированного образца на рентгенограмме появляются первые уколы, принимают за температуру начала рекристаллизации обработки $T_{\rm н.р.}$

Изучение рекристаллизации обычно ведут в камере обратной съемки с одной диафрагмой, намеренно создавая дефокусировку, чтобы легче было заметить первые уколы. Желательно для повышения чувствительности использовать линии с большим фактором повторяемости и рентгенографировать несколько участков образца.

С повышением температуры нагрева или времени выдержки число пятен на линии растет, а фон между ними исчезает. Полное исчезновение фона (сплошной линии) соответствует окончанию рекристаллизации обработки (рис. 14.12). Более точно рекристаллизацию можно изучать, измеряя число уколов (рефлексов) на данной линии *HKL*. Используя подход, изложенный в п. 7.2 [см. вывод выражения (7.4)], можно связать число рефлексов на линии n_{HKL} с количеством зерен N_0 в единице облучаемого объема V (по данным Г. С. Жданова):

$$n_{HKL} = N_0 V \gamma \cos \vartheta p_{hkl} / 2, \qquad (14.47)$$

где γ —расходимость падающего пучка ($\gamma = a/L$); a—диаметр пучка, L—расстояние от фокуса трубки до образца, <u> p_{hkl} </u>—фактор повторяемости.

По зависимости n_{HKL} от температуры нагрева для образцов, снятых в одинаковых условиях, можно определить $T_{\text{н.р.}}$, ход рекристаллизации обработки, собирательной рекристаллизации и температуру конца рекристаллизации обработки $T_{\text{к.р.}}$, которая соответствует максимуму на зависимости n_{HKL} от T при изохронных нагревах (рис. 14.13). Выражение (14.47) можно использовать для определения среднего размера зерна D (при D > 10 мкм). Например, если зерно имеет форму куба, то

$$1/N_0 = D^3 = 0.5V\gamma\cos\vartheta p_{hkl} / n_{HKL}.$$
(14.48)

Всего удобнее найти N_0 , снимая тонкую фольгу на просвет. В этом случае V = hs, где h—толщина фольги;



Рис. 14.13. Схема зависимости числа рефлексов на дебаевском кольце от температуры изохронного нагрева после холодной пластической деформации

s—сечение пучка. При съемке на отражение N_0 находят методом двух снимков с одного и того же участка образца на разные пленки с экспозициями τ_1 и τ_2 соответственно. Тогда

 $\frac{1}{N_0} = s\gamma \cos \vartheta \ln (\tau_2/\tau_1) p_{hkl} / [2\Delta n_{HKL} \mu (1 + |\sec c \, 2\vartheta|)],$ (14.48')

где Δn_{HKL} —разность в числе рефлексов на двух пленках; μ —линейный коэффициент ослабления.

Следует отметить, что n_{HKL} меняется сильнее при изменении размера кристаллов, чем число зерен на металлографическом шлифе, так как последнее пропорционально D^{-2} , а $n_{HKL} \sim D^{-3}$. Однако надо иметь в виду, что выражения (14.48) и (14.48') справедливы для изотропного распределения зерен по ориентировкам, и их нельзя использовать для анализа материалов с ярко выраженной текстурой.

Изучение рекристаллизации в слабодеформированных образцах затруднено из-за того, что рефлексы от деформированных и рекристаллизованных зерен не всегда различимы. В этом случае целесообразнее применять металлографический метод анализа.

В процессе рекристаллизации растут новые зерна, ориентировка которых, как правило, отличается от исходной. Анализ изменения текстуры при нагреве особенно ценен при изучении рекристаллизации в дисперсионно твердеющих сплавах. Как показал С. С. Горелик (1959 г.), начало рекристаллизации в таких сплавах вуалируется идущим при нагреве распадом пересыщенного твердого раствора. Выделяющиеся частицы дисперсной фазы тормозят рост зародышей рекристаллизации и часто приводят к наклепу рекристаллизованной матрицы из-за разности удельных объемов фаз.



Рис. 14.14. Изменение вида ППФ {111} деформированного листа сплава САП-1 при рекристаллизации:

а — деформация прокаткой (80 %); б — нагрев, 300 °С 100 ч; 1 - {011} <211>; 2 - {130} <315>

Аналогичная ситуация наблюдается при рекристаллизации композитных материалов типа САП, где рост зародышей сдерживается частицами упрочняющей фазы. В случае изучения таких сплавов следует различать истинную температуру начала рекристаллизации (зародышеобразования) и температуру начала интенсивного роста зародышей. Последний процесс наступает при температурах, когда начинается коагуляция и обратное растворение дисперсной фазы. При обычных методах эту температуру принимают за температуру начала рекристаллизации. Истинная температура начала рекристаллизации может быть обнаружена по изменению рассеяния текстуры.

На рис. 14.14 показаны ППФ материала САП в деформированном состоянии и после нагрева на 300 °С. (по данным И. Н. Смирновой и А. Б. Фридляндера). Изменения текстуры указывают на протекание рекристаллизации обработки. Первый укол обнаруживается на рентгенограмме лишь после нагрева на 630 °С.

Другие методы (рентгеновские, металлографические, изменение твердости) не позволили выявить начало рекристаллизации обработки в этом сплаве.

Для изучения изменения плотности дислокаций в процессе рекристаллизации можно использовать электронную микроскопию тонких фольг, методы дифракционной микрорентгенографии (анализ субструктуры), рентгеновской топографии. Если плотность дислокаций не превосходит 10⁷ см⁻², то возможен анализ их с использованием эффектов экстинкции (см. п. 7.4 и п. 15.2).

В заключение приведем некоторые примеры, показывающие важность изучения процессов возврата и рекристаллизации:

1. Полигонизационный отжиг молибдена или прокатка при температуре, обеспечивающей протекание полигонизации в процессе деформации, существенно повышают сопротивление этого металла ползучести.

2. В процессе протяжки вольфрамовую проволоку подвергают промежуточным отжигам. Оказалось, что отжиг должен приводить лишь к возврату, рекристаллизация же настолько снижает прочность металла, что проволока при дальнейшей протяжке рвется.

3. Весьма стойкая текстура рекристаллизации отожженного после прокатки мельхиора приводит к образованию фестонов при штамповке. В данном случае текстура рекристаллизации вредна, и ее необходимо устранять.

При установлении оптимальных режимов обработки во всех приведенных и многих других случаях использован рентгеноструктурный анализ.

Задания к гл. 14

14.1. Объяснить, в чем преимущества метода «sin² ψ » для определения макронапряжений по сравнению с методом однократной съемки на дифрактометре при $\psi=0^\circ$.

14.2. В каком случае при определении зональных напряжений надо рентгенографировать ненапряженный образец того же материала?

a) определить суммы главных напряжений (σ₁+σ₂);

б) определить величину напряжений в заданном направлении.

14.3. Можно ли и как определить упругие модули материала в

различных кристаллографических направлениях, имея в распоряжении лишь поликристаллические образцы?

14.4. Для определения размера частиц в порошке γ -Al₂O₃, полученном при определенных условиях кристаллизации, измеряли ширину линии (ϑ =45°) образца (B') и эталона (b') в Fe K_{α} -излучении. Используя метод аппроксимации (функции Коши), найти размер частиц, если B'=1,15 град; b'=0,4 град.

14.5. Найти средний размер частиц в порошке никелевого катализатора по ширине линии 200 электронограммы, если B=1,9 мм; b=0.7 мм; $\lambda L=30$ Å·мм; U=50 кВ.

14.6. Объяснить, для чего измеряют физическое уширение двух линий при анализе характера распределения и плотности дислокаций. Каковы должны быть индексы этих линий?

14.7. Определить характер распределения дислокаций и их плотность в образце стали 10, деформированном прокаткой при комнатной температуре с обжатием 60 %, если $\beta_{110}=0.15$ град; $\beta_{220}=$ =0.61 град. Излучение Со K_{α} .

14.8. Объяснить, как можно рентгенографически определить средний размер зерна.

14.9. Качественно сравнить размер выявляемого рентгенографически зародыша рекристаллизации в Al и Cr (Al и W).

Глава 15

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (РДМ)

Под РДМ понимают совокупность методов изучения микроскопического строения объекта с помощью дифракции рентгеновских лучей. Методами РДМ можно изучать как субструктуру моно- и крупных поликристаллов (размер и разориентировку субзерен), так и индивидуальные дефекты (дислокации, дефекты упаковки, выделения примесей).

При определенных оптических условиях съемки каждой точке интерферсиционной картины (пятна) соответствует точка поверхности или объема образца. Изменение ориентации и (или) размера субзерен друг относительно друга приводит к изменению направления распространения отраженных лучей, а следовательно, к взаимному смещению их изображений.

Методы РДМ применимы при изучении относительно совершенных кристаллов, плотность дислокаций в которых не превосходит 10⁵ мм⁻². Эффективность методов, кроме причин, зависящих от особенностей рассеяния рентгеновских лучей отдельными объемами кристалла, определяется еще и геометрическими условиями эксперимента: размером и формой источника, спектром применяемого излучения, расстоянием источник-кристалл и кристалл.-фотопластинка (счетчик). В связи с тем, что в большинстве случаев РДМ дает дифракционное изображение элементов структуры в натуральную величину или близких к ней размеров, микрорентгенограммы требуют обычно дальнейшего увеличения. Поэтому эффективность РДМ зависит также от разрешающей способности используемых фотоматериалов. В отечественных лабораториях используют обычно пластинки НИКФИ с эмульсией типа МК, имеющие разрешение не хуже 375 линий/мм.

15.1. Изучение субструктуры кристаллов методами РДМ

Если размеры субзерен не менее 5 мкм, а угол разориентировки между соседними фрагментами не менее одной угловой минуты, то связь между элементами структуры объекта и их изображениями можно описать с помощью положений геометрической оптики (если выполняются условия Вульфа—Брэгга), в частности зеркальным отражением лучей атомной плоскостью. Например, если рентгеновские



15.1. Схема, иллюстрирующая образование граничных полос между изображениями субзерен в РДМ

лучи освещают два субзерна, разориентированных относительно оси нормальной плоскости чертежа (рис. 15.1), то изображение их будет разделяться светлой ширина которой полосой. зависит от угла разориентировки. Если субзерна разориентированы так, что лучи от них сходятся, то их изображения частично перекрываются; ширина темной полосы также зависит от угла разориентировки. Шириизображения субзерна на находится в связи с его развдоль отражающей мером плоскости.

На практике различают размеры и разориентировку в радиальном (брэгговском) направлении, т. е. в направлении изменения угла дифракции ϑ , и в перпендикулярном ему азимутальном направлении, характеризующимся постоянством угла дифракции (рис. 15.2).

Рассмотрим разрешающую способность методов РДМ, которая при изучении субструктуры определяется геометрическими условиями эксперимента.

Линейное разрешение — минимальное расстояние между двумя точками объекта, которые дают раздельное изображение. Линейное



Рис. 15.2. Схема прямой съемки кристаллов на плоскую пленку в РДМ

разрешение в азимутальном направлении r_a определяют по рис. 15.3, а следующим образом: $tg \psi/2 = r_a/2B = f_a/[2(B+R)]$. Откуда $r_a \ge f_a B/(B+R)$ (15.1), где В и R — расстояние фокус — образец и образец — пленка соответственно.

В радиальном направлении от каждой точки кристалла отражаются только лучи, удовлетворяющие условию Вульфа—Брэгга. Поэтому при съемке в характеристическом излучении линейное разрешение r_p не зависит от размера фокуса в этом направлении f_p ,



Рис. 15.3. Размытие изображения точек объекта, определяемое геометрией съемки в РДМ:

a — размытие в азимутальном направлении; b — размытие в радиальном направлении; A_1 , A_2 — точки объекта; A_1' , A_2' — их изображения; I — фокус

трубки; 2 — образец; 3 — фотопластинка

а определяется спектральной шириной линии $\Delta \vartheta = tg \vartheta \Delta \lambda / \lambda (\Delta \lambda = \lambda_{K_{\alpha_1}} - \lambda_{K_{\alpha_2}})$ (рис. 15.3, 6) $r_p \ge B \Delta \vartheta$ /sin φ (15.2).

При съемках в полихроматическом излучении линейное разрешение составит $r_p \ge Bf_p/(B+R)\sin \varphi$ (15.2').

Таким образом, увеличение линейного разрешения достигается путем уменьшения размеров источника, увеличения расстояния источник— образец (уменьшения угла сходимости $\gamma = f/R$) и уменьшения расстояния образец — фотопластинка.

Угловое разрешение — минимальный угол разориентации двух субзерен, при котором они дают раздельное изображение. Рассмотрим азимутальное разрешение (см. рис. 15.1). Пусть m_a — ширина области, отделяющей рефлексы от двух субзерен в азимутальном направлении, которая равна $m_a = Ba_a$, где a_a — угол между крайними лучами, отраженными от этих субзерен. С учетом угла сходимости $\gamma_a \ a_a = a_{0,a} \pm \gamma_a$, где угол $\alpha_{0,a}$ зависит только от угла разориентации. Этот угол связан с азимутальной проекцией угла между нормалями к отражающим плоскостям в соседиих субзернах следующим выражением: $\delta_a = a_{0,a}/2 \sin \vartheta$. Отсюда $\delta_a \ge (1/2 \sin \vartheta) [(m_a/B) \pm \pm \gamma_a]$ (15.3).

Минимальная величина *m_a* определяется разрешающей способностью фотоматериала. Следовательно, при данном фотоматериале угловое разрешение тем меньше, чем больше расстояние образец фотопластинка. Субзерна, разориентированные на угол δ_a ≤ $\leq \gamma_a/2 \sin \vartheta$, вообще не могут быть разрешены независимо от разрешающей способности фотоматериала.

Чтобы получить изображение от субзерен, разориентированных в радиальном направлении, падающий пучок либо должен иметь большой угол сходимости γ_p либо быть полихроматическим. В противном случае можно не получить отражения от одного из двух соседних субзерен.

Используя те же рассуждения, что и при выводе уравнения (15.3), и учитывая, что для зеркального отражения $\alpha_{0,p} = 2\delta_p$, по-



Рис. 15.4. Схема съемки рентгенограмм по методу Берга-Баррета:

а — пластинка параллельна поверхности кристалла; б — пластинка перпендикулярна отраженным лучам; І — фокус трубки; 2 — образец; 3 — фотопластинка; 4 — счетчик

лучим для полихроматического излучения формулу $\delta_p \ge 0.5 (m_p/B \pm \pm \gamma_p)$ (15.4).

Знак «плюс» в формулах (15.3) и (15.4) соответствует наличию светлой полосы между изображением соседних субзерен, а знак «минус» — перекрытию изображений.

Полученные формулы (15.1)—(15.4) используют для анализа субструктуры материалов с размером субзерен более 5 мкм, например в методе Берга—Баррета и его модификациях.

Для получения рентгенограмм по методу Берга—Баррета используют характеристическое излучение рентгеновской трубки с линейчатым фокусом, который располагается вдоль радиального (брэгговского) направления ($\gamma_a < \delta_a$ и $\gamma_p > \delta_p$). При съемке на отражение фотопластинку устанавливают либо параллельно поверхности образца, либо нормально отраженному от плоскостей (*hkl*) излучению (рис. 15.4). Первичный пучок образует угол ϑ с отражающими плоскостями. Выведение кристалла в отражающее положение производят с помощью счетчика, располагающегося за фотопластинкой. По рентгенограмме можно судить о степени совершенства кристалла (развитости субзеренной структуры), определить размеры субзерен (зерен) при их величине более 3—5 мкм и об угле разориентировки $\delta \ge 1$ угл. мин. Для определения этих величин обычно проводят две съемки на разных расстояниях A от образца. При этом размер изображения субзерна меняется на величину Δb . Тогда размер субзерна D в каком-либо направлении связан с Δb в том же направлении выражениями

$$D = (b - A\Delta b/\Delta A) \sin (\vartheta \pm \varphi)/\sin \vartheta \quad (\text{puc. 15. 4, a})$$

$$D - (b = A\Delta b/\Delta A)/\sin \vartheta \quad (\text{puc. 15. 4, 6}),$$
(15.5)

где φ — угол между плоскостью (*hkl*) и поверхностью образца и $B = A/\sin(\vartheta \pm \varphi)$.

Угол разориентировки в азимутальном направлении рассчитывают по формуле

$$\delta_a = m_a \sin\left(\vartheta \pm \varphi\right)/2A \sin\vartheta, \tag{15.6}$$

а в радиальном направлении по формулам

$$\delta_{p} = m_{p} \sin^{2} \left(\vartheta \pm \varphi \right) / A \quad (\text{puc. 15. 4, a}); \\ \delta_{p} = m_{p} \sin \left(\vartheta \pm \varphi \right) / A \sin \vartheta \quad (\text{puc. 15. 4, 6}).$$

$$(15.7)$$

При определении размеров субструктуры первую съемку проводят при A, равном нескольким миллиметрам, а вторую — при $A = = 20 \div 30$ мм. По второму снимку определяют и угол разориентации между соседними субзернами.

Изучение субструктуры тонких монокристаллов часто проводят методом Фурдживара (метод расфокусированных лауэграмм высокого разрешения). Схема съемки аналогична показанной на рис. 15.2, но с точечным фокусом. Излучение — смешанное (обычно Мо-анода). Расстояние A (рис. 15.2) составляет обычно 200—300 мм (A > R), поэтому условие фокусировки $A = R \cos^2 2\vartheta$ не выполняется, и на лауэграмме получаются большие пятна сложной структуры, отражающей субструктуру образца. Линейные размеры пятен b(рис. 15.2) в разных направлениях на пленке зависят от размеров субзерен кристалла в тех же направлениях:

$$b_{p} = D_{p} \left(A - R \cos 2\varphi \right) / R \cos^{2} 2\vartheta;$$

$$b_{a} = D_{a} \left(A + R \right) / R,$$
(15.8)

где ф — угол между нормалью к плоскости (hkl), давшей данный рефлекс, и поверхностью кристалла.

Разориентировку между соседними субзернами относительно осей х и у (рис. 15.2) можно найти из уравнений

$$\delta_{\mathbf{x}} = m_{y,p} \cos^2 \vartheta / 2A; \quad \delta_{y} = m_{x,p} \cos^2 \vartheta / 2A. \tag{15.9}$$

Но, кроме этого, в изображении каждого пятна наблюдаются тонкие интенсивные линии (рис. 15.5), полученные при отражении характеристического излучения. Величина смещения этих линий в брэгговском направлении в изображении соседних субзерен l_x и l_y также связана с углом разориентировки выражениями

$$\delta_x = l_y \cos 2\vartheta/(A+R); \quad \delta_y = l_x \cos 2\vartheta/(A+R). \tag{15.9'}$$

Перспективным для изучения субструктуры кристаллов является также метод широко расходящегося пучка (см. п. 9.4).

В совершенных кристаллах линии Косселя — сплошные кривые второго порядка. При переходе через малоугловую границу, разделяющую соседние области кристалла, их ориентировка меняется



Рис. 15.5. Часть рентгенограммы монокристалла рубина, снятая по методу Фудживара



Рис. 15.6. Отрезки косселевских линий 004, полученных от недеформированного (а) и деформированного (б) кристалла NaCl

скачкообразно, а на линии Косселя наблюдается разрыв. В пластически деформированных кристаллах встречаются участки, в пределах которых происходит постепенный переход от одной ориентировки к другой. В этом случае отдельные участки линии Косселя изгибаются (рис. 15.6). Так как участки линии Косселя являются изображением части субзерна, пересекаемой данной линией Косселя, то можно найти связь между смещением линии и углом разориентировки субзерен. Радиальное смещение наблюдается тогда, когда ось разворота субзерен нормальна к радиусу соответствующего участка линии, азимутальное — если ось разворота параллельна радиусу соответствующего участка линии. Углы разворота δ_p и δ_a вокруг этих осей рассчитывают по величине сдвига m_p и m_a из формул

$$\delta_{p} = m_{p} \frac{\sin^{2} (\vartheta + \alpha) \sin^{2} (\vartheta - \alpha)}{A \sin^{2} (\vartheta - \alpha) - R \sin^{2} (\vartheta + \alpha)};$$

$$\delta_{a} = m_{a} \sin (\vartheta - \alpha)/2A \sin \vartheta,$$
(15.10)

где α — угол между осью первичного пучка и нормалью к отражающей плоскости ¹.

15.2. Наблюдение индивидуальных дефектов в почти совершенных кристаллах

Увеличение интенсивности рассеяния в некоторой области вблизи дефекта (из-за наличия полей смещений) по сравнению с интенсивностью отражения от идеального кристалла (т. е. наличие «кинемати-



Рис. 15.7. Схемы съемки топограмм методами:

а — Ланга; б — Бормана; 1 — фокус трубки; 2 — входные щели (коллиматор);
 3 — образец; 4 — экран с диафрагмой; 5 — фотопластинка (кассета с фотопластинкой и образец связаны кинематически и могут совершать синхронно возвратно-поступательное движение)

чески» рассеивающих областей в кристалле, рассеивающем в соответствии с динамической теорией) используется для наблюдения отдельных дефектов в рентгеновской топографии.

С помощью метода Ланга изучают распределение дислокаций (при их плотности до 10^2 мм⁻²) в тонких кристаллах ($\mu t < 1$). Используя характеристическое излучение и схему съемки, показанную на рис. 15.7, а, можно получить изображение всего кристалла, если синхронно перемещать образец и пленку в направлении, показанном

^{*} Более подробно применение метода для изучения субструктуры изложено в работах Е. П. Костюковой, Е. Л. Пищик, Б. М. Ровинского.

стрелкой. Из-за увеличения интенсивности рассеянного в брэгговском направлении излучения в области дефекта дислокация изобразится более темной линией, параллельной проекции линии дислокации на пленку. Изучая изображение одного и того же участка в лучах разных рефлексов, можно найти вектор Бюргерса дислокаций. Образование контраста в методе Ланга аналогично контрасту, возникающему при наблюдении дефектов в просвечивающем электронном микроскопе (см. гл. 20). Линейное разрешение метода составляет r=fA/R, где f— размер фокуса. Расстояние образец — пленка (МоК или АдК).

Изучение толстых кристаллов ($\mu t > 1$) возможно с помощью метода Берга—Баррета (т. е. на отражение). Природа контраста на дефектах та же, что и в методе Ланга. Для увеличения разрешения уменьшают расстояние A и увеличивают R. Существенным недостатком метода Берга—Баррета является то, что он очень чувствителен к поверхностным дефектам. Вследствие этого надежность метода уменьшается.

Линейное разрешение обоих методов составляет около 1 мкм (при использовании острофокусных трубок).

Наблюдение дефектов в толстых кристаллах (µt>1) при съемке на просвет возможно методом аномального прохождения рентгеновских лучей, основанном на эффекте, который впервые наблюдал Борман (1941 г.). Этот эффект заключается в аномально низком коэффициенте поглощения рентгеновских лучей в совершенных кристаллах, находящихся в отражающем положении. Если же на пути лучей встречается какой-либо дефект, имеющий поле смещений с составляющей вдоль нормали к отражающей плоскости, то в области дефекта условие аномального прохождения нарушается, и интенсивность проходящих лучей становится меньше. Таким образом, дефект изображается более светлой, чем фон, областью, параллельной проекции дефекта на фотопластинку. Для того чтобы исследовать структуру всего кристалла перед пленкой, устанавливают экран, который поглощает отраженный луч, а диафрагма пропускает пучок в направлении падающего луча. Синхронное движение образца и пленки вдоль направления, указанного стрелками, позволяет получить топограмму значительной части кристалла (рис. 15.7, б).

Наиболее четко выявляются дефекты, расположенные ближе к поверхности выхода проходящего луча.

Плотность дислокаций, которая может быть проанализирована этим методом, не превосходит 10⁴ мм⁻².

Задания к гл. 15

15.1. Параметры субструктуры материала (размер субзерен, плотность дислокаций в субзеренной границе) можно определитьметаллографически, анализируя под оптическим микроскопом ямки травления.

Перечислить основные преимущества (не менее трех) изучения субструктуры методами РДМ по сравнению с металлографическим.

15.2. Изучение субструктуры хорошо отожженного крупнозернистого Ni показало, что средний размер субзерен составляет 40 мкм, а угол их разориентировки около 10 угл. мин. Полагая границу между субзернами простой границей наклона, определить среднее расстояние между дислокациями в границе и среднюю плотность дислокаций в образце.

15.3. На поверхности (110) монокристалла Си травлением выявляется малоугловая граница, разделяющая кристалл на два фрагмента. Однако на топограмме, снятой по методу Берга—Баррета в отражении 110, изображения этих фрагментов не разделяются. Указать индексы оси разворота фрагментов. Привести индексы, по крайней мере, двух отражений, позволяющих получить изображение двух фрагментов и измерить угол разориентировки. 15.4. Какими методами РДМ можно определить плотность дис-

15.4. Какими методами РДМ можно определить плотность дислокаций и направление их векторов Бюргерса в кристалле Мо толщиной 0,3 мм? (Примерная плотность дислокаций около 10² мм⁻².)

Раздел II

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ

Глава 16

АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Твердые растворы—фазы переменного состава, имеющие такой тип кристаллической решетки (структурный тип), как и растворитель. Различают три типа твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания.

В твердых растворах замещения атомы растворенного вещества (веществ) располагаются по узлам кристаллической решетки, замещая атомы растворителя. При растворении одного металла в другом всегда образуются твердые растворы замещения.

При образовании твердого раствора внедрения атомы растворенного элемента располагаются в междуатомных промежутках кристаллической решетки растворителя. По типу внедрения растворяются чаще всего неметаллы с малым атомным радиусом (H, C, N, иногда B) в переходных металлах с недостроенными внутренними электронными оболочками. В частности, к твердым растворам внедрения относятся аустенит и мартенсит. Существуют также растворы внедрения на основе химических соединений. Так, соединение NiSb растворяет Ni по типу внедрения.

Твердые растворы вычитания образуются лишь на основе химических соединений. В таких растворах избыточные атомы растворенного элемента занимают нормальные позиции, некоторые же позиции атомов второго компонента оказываются пустыми. Твердые растворы вычитания образуются при растворении металлических компонентов в карбидах Ti, V, Zr, Nb, Ta, в Fe₂N (ε-фаза) и при растворении ионов неметаллического компонента в соединениях CoS, FeS, CoSe, CoTe, FeSe, FeTe. Кроме того, по типу вычитания происходит растворение Al в фазах NiAl, CoAl. По типу вычитания растворяется тот компонент, частицы которого (атомы или ионы) имеют большие размеры, чем частицы второго компонента; незаполненными же оказываются позиции компонента с меньшим атомным (ионным) радиусом.

16.1. Изучение изменений межатомных расстояний

В связи с тем, что атомы растворителя и растворенного вещества различаются размерами, кристаллическая решетка твердого раствора будет искажена. По существу нельзя говорить о каком-то определенном значении размера элементарной ячейки кристаллической решетки твердого раствора: размер этот в разных ячейках различен. Поэтому можно говорить лишь о среднем значении периода, измеряемого рентгенографически. Эту среднюю величину и называют периодом кристаллической решетки твердого раствора.

Полагая атомы, образующие твердый раствор, несжимаемыми шарами, можно рассчитать, как изменяется период (периоды) решетки твердого раствора с концентрацией второго компонента. Эта зависимость имеет вид

 $a = a_0 + \alpha c$,

(16.1)

где a, a_0 —периоды решетки твердого раствора и растворителя соответственно; c—атомная концентрация растворенного компонента; α —коэффициент пропорциональности. Эта зависимость называется правилом Вегарда. Обычно оно всегда справедливо для небольших концентраций [до 10—15 % (ат.)] (рис. 16.1, a, б), хотя, например, в некоторых растворах на основе Си линейность сохраняется во всей области существования твердого раствора (рис. 16.1, a).

Концентрационные зависимости, полученные экспериментально, могут использоваться для определения состава твердого раствора.

Изменение периода решетки феррита при растворении 1 % легирующего элемента (при небольших концен-

трациях) для некоторых твердых растворов на основе α-Fe характеризуется следующим:



Рис. 16.1. Зависимость периода решетки твердого раствора от атомной концентрации второго компонента:

а — γ-железо—углерод; б — γ-железо—азот; в — никель—ванадий; г — медь—никель

В твердом растворе атомы смещены из узлов решетки растворителя из-за различия в размерах. Эти статические смещения вызывают на рентгенограмме такие же эффекты, как и тепловые колебания атомов (см. п. 7.4). Наблюдается ослабление интегральной интенсивности линий, тем более заметное, чем больше сумма квадратов индексов интерференций; увеличивается диффузный фон [см. выражение (8.5)].

Величину статических смещений можно рассчитать, если измерить интегральную интенсивность не менее чем двух линий при разных температурах (например, при комнатной и —196 °C).

Действительно, в соответствии с выражением для интегральной интенсивности (кинематическая теория, гл. 7) можно записать для неупорядоченного твердого раствора выражение

$$I_{H_{\mathbf{i}}K_{\mathbf{i}}L_{\mathbf{i}}} = I_0 B e^{-2M_1},$$

где *В*—произведение всех факторов интенсивности, кроме теплового.

Отсюда с учетом вывода выражения (7.10) получим $\langle u^2 \rangle = L \ln (I_{H_1K_1L_1}/I_{H_2K_2L_2}),$ (16.2) где $L = 3\lambda^2/16\pi^2 (\sin^2 \vartheta_2 - \sin^2 \vartheta_1).$

Считая, что тепловые (динамические) и статические смещения независимы*, а последние не зависят от температуры, возможно по формуле (16.2) определить $<u^2>=<u_{\pi}^2>+<u_{c\tau}^2>$ при разных температурах. Проэкстраполировав зависимость $<u^2>$ от T и 0°К, можно найти $<u_{c\tau}^2>$.

Такие расчеты, проведенные по рентгенограммам многочисленных твердых растворов (FeCo, мартенсита закаленной стали и других сплавов на железной основе, твердых растворов замещения и вычитания на основе металлических соединений и т. д.), показали, что среднеквадратичное значение статических смещений атомов из положений равновесия $V < u^2 >$ достигает 0,01—0,015 нм.

Например, в сплаве Fe с 20 % Со эти смещения превышают разность атомных радиусов компонентов (0,013 нм при $r_{\rm Fe}$ — $r_{\rm Co}$ =0,002 нм). Поэтому было бы неправильно приписывать возникновение статических искажений в решетке твердых растворов одному различию атомных радиусов компонентов. Очевидно, химическое взаимодействие в кристаллах твердых растворов деформирует электронные оболочки атомов, что иногда приводит к увеличению различия атомных радиусов растворителя и растворенного элемента.

Неоднородности химического состава твердых растворов, обусловленные действием кинетических факторов

^{*} М. А. Кривоглаз показал, что это предположение нестрого, так как амплитуда теплового смещения конкретного атома зависит от его расстояния до атома растворенного вещества. В случае больших локальных искажений, которые можно ожидать в растворах внедрения, в кристаллах, подвергнутых облучению, и в стареющих сплавах на начальных стадиях старения разделение статистических и динамических смещений, основанное на их независимости, приводит к большим ошибкам.

при кристаллизации расплавов (ликвация) или при превращениях в твердом состоянии (незавершенные процессы выравнивания концентрации после растворения, начальные стадии распада твердых растворов, диффузионное насыщение), в ряде случаев могут быть выявлены методами рентгеноструктурного анализа. Важнейшей особенностью, полученной при этом информации, является ее статистический характер (усреднение по всему облучаемому объему), присущий рентгеновскому методу.

Если химический состав различных кристаллов неодинаков, то при достаточном отличии в концентрациях их периоды заметно разнятся друг от друга в соответствии с выражением (16.1). Следовательно, отличаются и углы дифракции ϑ , под которыми наблюдаются дифракционные максимумы. Непрерывное изменение концентрации разных областей раствора в пределах $c_0\pm\delta c$ вызывает уширение β линий рентгенограммы (аналогично эффекту микродеформаций, гл. 14) $\beta = 4tg\vartheta_0\Delta d/d$, что для кристалла кубической системы эквивалентно выражению

$$\beta = 4 \operatorname{tg} \vartheta_0 \Lambda a/a. \tag{16.3}$$

Из выражения (16.1) следует, что $\Delta a = \alpha \delta c$. Учитывая, что $a = \lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}/2 \sin \vartheta$,

получим

$$\delta c = \lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \cos \vartheta \beta / (8\alpha \sin^2 \vartheta).$$
(16.4)

16.2. Определение типа твердого раствора

Зависимость периодов решетки от концентрации твердого раствора (рис. 16.1) не позволяет однозначно определить его тип. Период растет с концентрацией для растворов внедрения и замещения ($r_{\rm B} > r_{\rm A}$, где $r_{\rm A}$ и $r_{\rm B}$ радиусы атомов растворителя и растворенного вещества соответственно) и уменьшается для растворов вычитания и замещения ($r_{\rm B} < r_{\rm A}$).

Вопрос о том, к какому типу относится изучаемый твердый раствор, можно решить однозначно, определив число атомов (ионов) в элементарной ячейке его решетки. Если при образовании твердого раствора число частиц в ячейке остается неизменным, значит, раствор построен по типу замещения. При образовании твердого раствора внедрения или вычитания среднее число частиц

25-119

в ячейке соответственно растет или уменьшается. Число частиц *n* в элементарной ячейке определяют из сопоставления рентгенографических данных об объеме элементарной ячейки V_{π} и данных о плотности вещества ρ . Масса элементарной ячейки равна $M = \rho V_{\pi}$. Вместе с тем $M = nm_{\rm cp}$, где $m_{\rm cp}$ —средняя масса частицы, равная $A_{\rm cp} \times 1,66 \cdot 10^{-24}$ г ($A_{\rm cp}$ —средневзвешенная атомная масса; $1,66 \cdot 10^{-24}$ г = 1/16 массы кислородного атома).

Таким образом, $M = \rho V_{\pi} = n A_{cp} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$ г,

$$n = V_{\rm s} \rho / (A_{\rm cp} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}). \tag{16.5}$$

Если химический состав твердого раствора выражен в атомных долях $c_1, c_2, ...,$ то $A_{cp} = \sum_i c_i A_i$.

Если же состав выражен в долях по массе $w_1, w_2,...,$ то $A_{cp} = \left(\sum_{i} w_i / A_i\right)^{-1}$.

Рассмотрим пример определения типа твердого раствора.

Однофазная аустенитная марганцовистая сталь с 12,3 % Мп и 1,34 % (по массе) С имела плотность $\rho =$ =7,83 г/см³. Период ее кристаллической решетки a ==3,630 Å=0,363 нм. Атомные массы компонентов соответственно равны $A_{\rm C} = 12$; $A_{\rm Fe} = 55,84$; $A_{\rm Mn} = 54,93$. Следовательно, $A_{\rm CD} = (1,34/12 + 12,3/54,93 + 86,36/12)$

 $(1,54)^{-1} = 53,13, \text{ откуда}$

$$n = \frac{7.8}{53,13\cdot1,66\cdot10^{-24}} (3,630\cdot10^{-8})^3 = 4,25$$

Элементарная ячейка решетки г. ц. к. ү-железа содержит четыре атома.

Таким образом, в аустените имеются внедренные атомы, число которых составляет около 6 % от общего их числа. Поскольку 1,34 % (по массе) С в стали соответствует 6 % (ат.), можно заключить, что именно атомы С внедрены в промежутки между узлами решетки, а Мп растворен по типу замещения.

Следовательно, для определения типа твердого раствора необходимо точно (прецизионно) измерить периоды решетки, определить химический состав и плотность раствора.

Следует учитывать, что все эти величины экспериментально определяются с некоторой погрешностью, что дает в результате ошибку в определении числа атомов (ионов) на элементарную ячейку:

$$\delta n = n \left(\delta V_{\rm s} / V_{\rm s} + \delta \rho / \rho + \delta A_{\rm cp} / A_{\rm cp} \right). \tag{16.6}$$

Об этой погрешности надо помнить при анализе того, какой тип твердого раствора образует тот или иной компонент. В вышеприведенном примере $\delta n \approx 0,02$.

16.3. Изучение упорядочения твердых растворов

Упорядочение (установление дальнего порядка) реализуется при температуре ниже T_c (точка Курнакова). Рентгенограмма упорядоченного твердого раствора характеризуется наличием дополнительных рефлексов изза того, что в чередовании атомов разных сортов наблюдается некоторая регулярность, поэтому симметрия решетки меняется. Возникает сверхструктура. Появляются дополнительные (сверхструктурные) линии, структурный фактор для которых в неупорядоченном состоянии равен нулю. Кристаллическая решетка упорядоченного твердого раствора часто характеризуется увеличенными периодами (кратными периодам неупорядоченного раствора) вдоль одной или нескольких осей, а иногда относится даже к другой кристаллической системе.

Появление дополнительных рефлексов, интенсивность которых зависит от степени упорядочения, является общим для всех упорядоченных твердых растворов, однако доказательство этого положения в общем виде очень сложно. Поэтому ниже рассмотрим влияние упорядочения на вид рентгенограммы на одном примере. Тот же метод можно применить для любой конкретной сверхструктуры.

Пусть бинарный твердый раствор состава AB имеет в неупорядоченном состоянии о. ц. к. решетку, а при температуре ниже T_c упорядочивается так, что узлы [[000]] заняты атомами A, а узлы [[$1/_2$, $1/_2$, $1/_2$]] атомами B (такой тип сверхструктуры наблюдается в сплавах Fe—Al, Cu—Zn, Fe—Co, Ni—Be, Cu—Be и др.). Обозначим амплитуду атомного рассеяния узлов первого типа f_1 , а второго f_2 . Тогда структурная амплитуда F (см. п. 6,5) для такой сверхструктуры определяется выражением

$$F = f_1 + f_2 \exp\left[-\pi i \left(H + K + L\right)\right]. \tag{16.7}$$

Для линий с H+K+L=2n $F=f_1+f_2$, а для $H+K+L=2n\pm 1$ $F=f_1-f_2^*$.

Так как интегральная интенсивность $I \sim F^2$, то $I_{\rm crp} \sim (f_1 + f_2)^2$, а $I_{\rm cb} \sim (f_1 - f_2)^2$. Поэтому отношение

$$I_{\rm CB}/I_{\rm CTP} = K \, (\vartheta)(f_1 - f_2)^2/(f_1 + f_2)^2, \tag{16.8}$$

где $K(\vartheta)$ — отношение остальных (кроме структурного) факторов интенсивности для сверхструктурной и структурной линий.



Рис. 16.2. Схема изменения вида рентгенограммы при упорядочении твердого раствора состава АВ (при постоянном периоде решетки):

а — полностью неупорядоченное состояние (решетка о.ц.к.); б — упорядоченное состояние

Если все узлы типа 1 заняты атомами А, а узлы типа 2 атомами В (полный порядок), то $I_{cB} \sim (f_A - f_B)^2 \approx (z_A - z_B)^2$. Примем для оценки отношения I_{cB}/I_{cTP} , что $K(\vartheta) \approx 1$, а $f \approx z$. Тогда для сплава Fe—Al это отношение равно 0,11, а для сплава Cu—Zn 0,00029. Ясно, что в последнем случае сверхструктурная линия не будет видна на рентгенограмме. Для изучения упорядочения подобных твердых растворов следует использовать дифракцию нейтронов (см. гл. 11).

Из вышесказанного ясно, что на рентгенограмме упорядоченного твердого раствора появятся дополнительные (сверхструктурные) линии с нечетной суммой индексов (рис. 16.2), интенсивность которых (при полном порядке) пропорциональна квадрату разности атомных функций рассеяния компонентов A и B.

Рассмотрим, как меняется интенсивность сверхструктурных рефлексов, если в сплаве стехиометрического состава существует частичный дальний порядок **. Введем параметр дальнего порядка $\sigma = 1 - \omega_A / c_B = 1 - - \omega_B / c_A$, где $\omega_A (\omega_B) -$ доля узлов типа 1 (2), занятая

^{*} Линии, индексы которых не противоречат правилам погасания для I решеток, называют структурными, так как они присутствуют и на рентгенограмме неупорядоченного твердого раствора, а те, для которых $H+K+L=2n\pm 1$, называют сверхструктурными.

^{**} Разупорядочение может возникнуть из-за теплового движения атомов (тепловое разупорядочение).

атомами В (A), а $c_B(c_A)$ — атомная доля компонента В (A) в сплаве. При хаотическом распределении атомов по узлам (полном беспорядке) вероятность атома В попасть в «чужой» узел пропорциональна числу атомов В, и поэтому $\omega_A = c_B$ и $\sigma = 0$, а при полном порядке $\omega_A = = \omega_B = 0$ и $\sigma = 1$. Обозначим число узлов типа 1 и 2 элементарной ячейки соответственно M и N. Ясно, что $M/N = c_A/c_B$ ($c_B + c_A = 1$), а из определения параметра дальнего порядка следует, что $\omega_A/c_B = \omega_B/c_A$, т.е. $\omega_B = \omega_A c_A/c_B$. В случае частичного разупорядочения $f_1 = f_A (1 - \omega_A) + f_B \omega_A; f_2 = f_B (1 - \omega_B) + f_A \omega_B$. В соответствии с формулой (16.7)

$$F_{cB} = f_{1} - f_{2} = (f_{A} - f_{B})[1 - \omega_{A}(c_{B} + c_{A})/c_{B}] =$$

$$= (f_{A} - f_{B})\sigma,$$

$$F_{cTP} = Mf_{1} + Nf_{2} = Mf_{A}(1 - \omega_{A} + \omega_{A}) + Nf_{B} \times$$

$$\times (\omega_{B} + 1 - \omega_{B}) = Mf_{A} + Nf_{B}.$$
(16.9)

Поскольку $I \sim F^2$, получаем, что интенсивность сверхструктурной линии пропорциональна σ^2 , а интенсивность структурной не зависит от степени порядка и равна интенсивности неупорядоченного твердого раствора. Действительно, $M/n = c_A$, а $N/n = c_B$, где n — общее число узлов в ячейке кристаллической решетки сверхструктуры. Тогда $F_{cp} = n(c_A f_A + c_B f_B) = n < f >$, так как для неупорядоченного твердого раствора $< f > = \Sigma f_i c_i$ (см. п. 8.3).

В связи с тем, что измерение отношения I_{cB}/I_{cTP} экспериментально проще, чем измерение I_{cB} , получим окончательную формулу (16.8) для рассматриваемого типа сверхструктуры (M=N=1) $I_{cB}/I_{cTP}=K(\vartheta)$ (f_A — $-f_B$)² $\sigma^2/(f_A + f_B)^2$.

Это выражение используется как при изучении кинетики упорядочения, так и для определения зависимости равновесной степени дальнего порядка от температуры (при отжиге ниже T_c).

Для сплавов, которые при упорядочении становятся тетрагональными (неупорядоченный раствор имеет кубическую решетку) (СиАи, Ni₄Mo и др.), степень порядка можно определить по отношению периодов *с/а*. С повышением температуры равновесная степень дальнего порядка в разных упорядоченных фазах стехиометрического состава уменьшается по-разному: либо непрерывно падает вплоть до полного разупорядочения (рис. 16.3, a) в точке Курнакова, либо сохраняет при приближении к этой точке конечные значения и лишь в этой точке скачком падает до нуля (рис. 16.3, δ). В фазах СиАи и Си₃Аи процесс разупорядочения идет по схеме, представленной на рис. 16.3, δ .

По данным Н. Н. Буйнова, в этих фазах степень порядка вплоть до точки Курнакова не падает ниже 0,85.



Рис. 16.3. Изменение степени дальнего порядка о в сплаве стехиометрического состава при изменении температуры: *а* — фазовый переход II рода; *б* — фазовый переход I рода

Очевидно, превращение в точке Курнакова для таких упорядоченных фаз сопровождается поглощением скрытого тепла, так что истинная теплоемкость в этой точке превращается в бесконечность (на термической кривой наблюдаться остановка, как и при обычном лолжна аллотропическом превращении). Это превращение носит название фазового перехода I рода. Однофазная область упорядоченного твердого раствора, утрачивающего порядок путем фазового перехода I рода, на диаграмме состояния должна быть отделена от однофазной области неупорядоченного раствора двухфазной областью. Разупорядочение, протекающее по схеме рис. 16.3, а (например, в сплавах Fe—Al в β-латуни), носит название фазового перехода II рода. При этом конечного теплового эффекта в точке Курнакова нет, и теплоемкость упорядоченной фазы при приближении к этой точке возрастает, но не стремится к бесконечности.

Если состав твердого раствора отличается от стехиометрического, то предельная степень порядка меньше единицы. Такое разупорядочение называют концентрационным. Можно показать, что предельная степень порядка в твердом растворе состава $c'_{\rm A} < c_{\rm A} \sigma' = 1 - |\delta|/c_{\rm A}$, где $\delta = c'_{\rm A} - c_{\rm A}$, а $c_{\rm A}$ соответствует стехиометрическому составу (если $c'_{\rm A} > c_{\rm A}$, то $\sigma' = 1 - |\delta|/c_{\rm B}$).

Как и в случае теплового разупорядочения степень порядка при нестехиометрической концентрации можно определить из выражения (16.8). Однако в этом случае $F_{\rm crp} = \langle f \rangle n$. Концентрационной неупорядоченности всегда сопутствует тепловая.

Рис. 16.4. Схема расположения атомов в антифазных доменах сплава AB, упорядочивающегося по типу CsCl: I – атом компонента A; 2 – атом компонента B – Z – атом

При нагреве ниже T_c установление дальнего порядка может начаться в разных областях кристалла одновременно. В процессе роста эти области (упорядоченные домены) соприкасаются и перестают расти. Может случиться так, что атомы А занимают в доменах разные типы узлов. Такие домены называют антифазными, а границу между ними — антифазной границей. На рис. 16.4 изображена плоскость (110), вектор сдвига на антифазной границе — a/2 [111] (плоскость границы (110) перпендикулярна плоскости чертежа).

Для каждой сверхструктуры и определенного направления сдвига одного домена относительно другого можно показать, что интегральная интенсивность сверхструктурного отражения и в этом случае зависит лишь от степени порядка в одном домене (усредненной по всем доменам), а не от степени порядка во всем кристалле.

Кроме того, если средний размер доменов D менее 150 нм, то некоторые сверхструктурные линии в отличие от структурных уширяются. Величина этого уширения $\beta_{CB} \sim (\lambda/D) \varphi (HKL)$, где $\varphi (HKL)$ —функция индексов интерференции сверхструктурных линий, зависящая от типа сверхструктуры и антифазной границы.

Таким образом, измерение интенсивности и ширины сверхструктурных отражений позволяет определять размер доменов и степень дальнего порядка в них.

Естественно, что все эти задачи возможно решить, если на рентгенограмме наблюдаются сверхструктурные линии. Если же рассеивающие способности компонентов близки (соседи по периодической системе) или если $f_A \gg f_B$, т. е. $z_A \gg z_B$, как, например, в растворах внедрения, то для исследования упорядочения необходимо использовать дифракцию нейтронов (или электронов). Рентгеновский анализ упорядочения твердых растворов внедрения практически возможен, если образуется «сверхячейка» или изменяется кристаллическая система (например, углеродистый мартенсит, нитрид $Fe_{16}N_2$).

Образование упорядоченных твердых растворов происходит во многих технически важных сплавах, иногда улучшая, а иногда ухудшая их свойства.Так, высокая жаропрочность некоторых сплавов на никельхромовой основе связана с возникновением в них мельчайших кристалликов упорядоченного твердого раствора с составом, примерно отвечающим формуле Ni₃ (Ti, Al). В то же время частичное упорядочение магнитного сплава высокой начальной проницаемости, близкого по составу к Fe₃ (Al, Si), вызванное неправильной термообработкой, увеличивает потери на гистерезис и уменьшает начальную проницаемость, ухудшая сплав.

Данные о кристаллической структуре некоторых упорядоченных твердых растворов приведены в приложении.

Если состав сплава далек от стехиометрического или нагрев проводили при $T > T_c$, то дальний порядок в сплаве отсутствует. Однако и в этом случае из-за отличия энергии смешения от нуля должна наблюдаться заметная корреляция в расположении атомов разного сорта, которая простирается на несколько ближайших к данному атому координационных сфер. Такое коррелированное (неполностью статистическое) распределение атомов называют ближним порядком. Как было показано в п. 8.2, ближний порядок проявляется в модуляции интенсивности диффузного рассеяния, которая меняется в зависимости от вида ближнего порядка: «расслоение», т.е. преимущественное одноименное соседство, и «упорядочение», при котором более вероятны разноименные соседи (см. рис. 8.2).

Количественной характеристикой ближнего порядка являются параметры α_m на разных координационных сферах, окружающих атом одного из компонентов (п. 8.2).

Анализ ближнего порядка осложняется тем, что диффузное рассеяние вызывается также динамическими и статическими смещениями, лауэвским и комптоновским рассеяниями, космическим фоном и рассеянием в воздухе. Перед расчетом α_m (хотя бы для двух-трех координационных сфер) фон, вызванный в каждой точке ОР перечисленными причинами, надо вычесть из измеренной (в электронных единицах) интенсивности диффузного рассеяния. Наиболее трудно тепловое рассеяние рассчитать теоретически и отделить его от рассеяния, вызванного статическими смещениями. Для более надежного

их отделения предпочтительны исследования монокристаллов. Если предположить, что вклад статических смещений в интенсивность фона мал, то можно определить α_m для поликристалла из формулы (8.10).

Измерения обычно проводят с помощью монохроматизированного отражением от кристалла излучения на дифрактометре и регистрируют интенсивность в 20—40 точках ОР.

А. С. Каган, В. А. Соменков

Рис. 16.5. Диффузное рассеяние сплавом FeAi (В. И. Иверонова, А. А. Кацнельсон): штриховая кривая — лауэвский фон

и Я. С. Уманский (1960 г.) нашли, что в сплаве CuAl [18,5 % (ат.)] образуется ближнее упорядочение: $\alpha_1 = -0,166$ и $\alpha_2 = 0,080$.

При изучении сплава AuNi (К. Мосс, 1964 г.) провели учет вклада размерного фактора (статических смещений). Удалось наблюдать ближнее расслоение и найти, что при образовании твердого раствора размер атомов Ni возрастает, а Au уменьшается, что приводит к уменьшению их различия в растворе до 4—5 вместо 12,5 % (для чистых компонентов). В. И. Ивернова и А. А. Кацнельсон (1965 г.) показали изменение интенсивности диффузного рассеяния сплава FeAl (рис. 16.5). В сплаве наблюдается ближнее упорядочение: $\alpha_1 < 0$; $\alpha_2 > 0$.

Из теоретических работ А. Г. Хачатуряна (1974 г.) и экспериментов С. В. Семеновской (1976 г.) ясно, что по измерениям интенсивности диффузного рассеяния в нескольких точках ОР твердого раствора можно получить термодинамические характеристики этих растворов, которые используются для построения соответствующих днаграмм фазового равновесия.

Задания к гл. 16

16.1. Используя приближение несжимаемых шаров, рассчитать зависимость периода решетки твердого раствора от концентрации

(получить значение α по формуле (16.1) для раствора V в Ni (Ni в Cu, C в γ -железе, $a_{0\gamma} = 3,555$ Å). Сравнить полученные значения с графиками на рис. 16.1 и сделать заключение об отклонении периодов указанных растворов от правила Вегарда.

Какова должна быть точность определения периода для определения состава раствора с относительной ошибкой не более 10 %?

16.2. В цементованном слое стали 10 после закалки рентгенографически обнаружен остаточный аустенит, период решетки которого $a_{\gamma} = (3,600 \pm 0,001)$ Å. Пользуясь графиком на рис. 16.1, определить содержание в нем C.

Указание: сжатие решетки аустенита окружающими мартенситными кристаллами не учитывать.

16.3. Определить тип твердого раствора, который образуется при растворении Al и Ni в соединении NiAl (структурный тип CsCl), если в сплаве, содержащем 60 % (ат.) Ni, период и плотность равны соответственно 2,8638 Å и 6,5 г/см³, а в сплаве с 45 % (ат.) Ni a=2,8672 Å и $\rho=5,35$ г/см³.

Оценить ошибку в определении числа атомов на ячейку, если $\Delta a = 10^{-4} \text{ Å}, \Delta \rho = 10^{-2} \text{ г/см}^3$, а $\Delta c = 0,1 \%$ (ат.).

 $\Delta a = 10^{-4}$ А, $\Delta \rho = 10^{-2}$ Г/См°, а $\Delta c = 0,1$ % (аг.). 16.4. Твердый раствор Cu+25 % (ат.) Аи в неупорядоченном со-

16.4. Твердый раствор Сu+25 % (ат.) Аu в неупорядоченном состоянии имеет г. ц. к. решетку, а в упорядоченном базис решетки [[Au: 000; Cu: 1/2 1/2 0; 1/2 01/2; 0 1/2 1/2]].

Найти отношение структурных факторов интенсивности сверхструктурной линии к структурной.

16.5. Для частично упорядоченного твердого раствора Сu₃Au вывести зависимость отношения интенсивности сверхструктурной линии к структурной от степени дальнего порядка.

Указание: при решении руководствоваться выводом выражения (16.8).

16.6. Как с помощью дифракционных методов возможно об.:аружить упорядочение в эквиатомном сплаве Fe—Co?

16.7. В сплаве Ge с 7,3 % (ат.) Si (кубическая решетка типа алмаза) определили среднее значение периода твердого раствора a=5,650 Å. Линия 711 (медное излучение) имела физическое уширение $\beta=4,7\cdot10^{-3}$ рад (эталон — чистый Ge). Так как сплав был в литом состоянии и подвергался кратковременному гомогенизирующему отжигу, то причиной физического уширения является химическая неоднородность из-за ликвации.

Считая, что период твердого раствора Si в Ge подчиняется правилу Вегарда, построить зависимость $a = \varphi(c_{Si})$ в приближении несжимаемых шаров и найти по ней величину средней неоднородности химического состава Δc_{Si} .

16.8. Пользуясь материалом п. 8.2, объяснить (качественно) изменение интенсивности диффузного фона в сплаве системы Fe—Al (рис. 16.5). Сделать заключение о том, какой тип корреляции в расположении атомов (ближний порядок или ближнее расслоение) имеется в сплаве. Как изменится модуляция интенсивности фона при увеличении температуры закалки сплава?

Глава 17 Построение диаграмм фазового равновесия

Обычно при построении диаграмм состояния сплавов используют комплекс методов, включающих термический и металлографический анализы, измерение твердости, физических свойств (электропроводности, магнитных свойств и т.д.), локальный рентгеноспектральный анализ (или другие способы определения химического состава микрообъемов). Однако, какие бы из этих методов и в каком бы сочетании ни использовались, они обязательно сочетаются с дифракционным (чаще всего рентгеновским) анализом. Только он позволяет определять кристаллические структуры фаз в изучаемых сплавах. Тем не менее при изучении диаграмм фазового равновесия рентгеновский метод также должен сочетаться с другими способами исследования.

17.1. Изучение равновесий в двухкомпонентных сплавах

Рассмотрим коротко использование рентгенографических исследований при построении диаграмм фазового равновесия двухкомпонентных систем. Съемки ведут по методу поликристалла. Каждой фазе соответствует свой набор линий с определенными углами дифракции д или межплоскостными расстояниями d/n (см. гл. 10). Для разных типов диаграмм состояния дифракционная картина будет различной.

Если компонентны A и B полностью растворимы друг в друге, то на рентгенограммах сплавов любого состава будут присутствовать лишь линии твердого раствора с переменным периодом (периодами) решетки. По величине периода, используя соотношение вида (16.1), можно найти концентрацию твердого раствора.

чине периода, используя соотношение вида (10.1), можно найти концентрацию твердого раствора. Когда компоненты A и B полностью растворимы в жидком состоянии, а в твердом образуют ограниченные твердые растворы, то увеличение концентрации компонента B изменяет период решетки α-твердого раствора на основе компонента A в соответствии с уравнением (16.1) до тех пор, пока сплав не перейдет в двухфазную область, где появляется β-твердый раствор. На рентгенограмме обнаруживаются две системы линий α- и β-твердых растворов постоянного состава, а значит, с неизменными периодами решетки. По мере изменения концентрации компонента *В* меняется лишь соотношение фаз, а значит, интенсивность их линий на рентгенограмме. При достижении границы растворимости в области β-твердого раствора на рентгенограмме остаются лишь его линии. Период решетки вновь изменяется с концентрацией сплава.

Если компоненты A и B полностью нерастворимы в твердом состоянии, то на рентгенограмме при любой концентрации сплава присутствуют линии обоих чистых компонентов, меняется лишь интенсивность линии, связанная с содержанием компонентов A и B в сплаве.

Изучение диаграмм с интерметаллическим соединением $A_m B_n$ в принципе ничем не отличается от исследования диаграмм, описанных выше. На рентгенограмме могут присутствовать либо только линии α -твердого раствора, либо совместно с линиями интерметаллида, либо только линии интерметаллида и т. д. Другими словами, диаграммы с промежуточными фазами можно разбить на ряд простых, к каждой из которых применимо то, что сказано выше для более простого типа диаграмм. Однако роль чистых компонентов (одного или обоих) в этом случае играют промежуточные фазы.

Рентгенографическое исследование диаграмм обычно начинают с установления фазового равновесия, полученного медленным охлаждением с высокой температуры. Здесь не рассматриваются подробно вопросы приготовления сплавов, гомогенных по составу, хотя это не всегда является простой задачей. Надо только иметь в виду, что достижение равновесия при данной температуре обязательно для правильной интерпретации результатов исследования.

По рентгенограммам сплавов разного состава определяют, какие и сколько фаз присутствуют в сплаве*. Если диаграмма является сложной, т.е. содержит несколько промежуточных фаз, то анализ рентгенограмм целесообразно проводить с помощью построения штрихрентгенограмм, на которых для каждого сплава нанесены штрихи (в одном и том же масштабе по углу ϑ), соответствующие положениям линий рентгенограммы. Высота этих штрихов пропорциональна интенсивности

^{*} Если в каком-либо сплаве обнаружены линии неизвестной фазы, то следует попытаться приготовить сплав, содержащий только неизвестную фазу, и определить ее кристаллическую структуру (см. кл. 10).
линий (рис. 17.1). Штрих-рентгенограммы позволяют легче проследить появление и исчезновение фаз в различных сплавах. Затем переходят к построению изотермических разрезов, т.е. определению фазового состава сплавов, равновесных при различных температурах. При этом применяют либо закалку после достижения равновесия при исследуемой температуре, либо рентгеновскую съемку при температуре разреза.

Применение высокотемпературной рентгенографии следует проводить с учетом того, что в процессе нагре-





Рис. 17.1. Штрих-рентгенограммы сплавов разного состава

Рис. 17.2. Приблизительное нахождение фазовых областей бинарной диаграммы с помощью фазового анализа: $I - \alpha; 2 - \beta; 3 - \alpha + \beta$

ва состав исследуемой поверхности образца может измениться из-за различия в скорости испарения компонентов в вакууме или из-за окисления. Чтобы избежать длительного отжига в рентгеновской камере, предварительно проводят его в обычных условиях, затем закаливают образец и кратковременно нагревают вновь в приставке (камере) для высокотемпературных рентгеновских исследований.

Высокотемпературную рентгенографию целесообразнее применять для определения температуры горизонтальных линий диаграммы (например, эвтектоидных или перитектоидных реакций), чем для изучения положения фазовых границ, зависящих одновременно от температуры и состава. Уточнение положения фазовых границ, отделяющих однофазную область от двухфазной, т.е. кривой растворимости одного компонента в другом или в промежуточной фазе, возможно двумя методами.

По методу «исчезающей фазы» снимают серию рентгенограмм сплавов разного состава, закаленных с одной и той же температуры после достижения равновесия. После расшифровки рентгенограмм фазовый состав сплавов (одну или две фазы) наносят на фазовую диаграмму с координатами температура — концентрация (рис. 17.2). Постепенно сужая (по составу) «вилку» между однофазным и двухфазным сплавами, получают предельную растворимость компонента в фазе при данной температуре. Такой способ анализа требует приготовления многих сплавов и недостаточно точен, так как линии фазы становятся заметными рентгенограмме на лишь тогда, когда ее содержание превышает определенную величину, которая зависит от химического состава. кристаллической структуры и дефектности кристаллического строения данной фазы. Иногда линии второй фазы заметны лишь при ее содержании более 10—30 % (объемн.).

Более точной является модификация метода, основанная на количественном измерении отношения интенсивности самых сильных линий фаз (I_{α}/I_{β}) в двух-трех двухфазных сплавах. Используя один из методов количественного фазового анализа (гл. 10), находят объемные доли обеих фаз в сплаве состава *p*. Затем, применяя правило рычага, определяют точки *m* и *n* (рис. 17.2), отвечающие равновесному составу обеих фаз при данной температуре, из соотношения

$$w_{\alpha}(p-m) = w_{\beta}(n-p), \qquad (17.1)$$

где w_{α} и w_{β} — доли (по массе) α- и β-фаз.

Легко показать, что $w_{\alpha}/w_{\beta} = \rho_{\alpha} v_{\alpha}/(\rho_{\beta} v_{\beta})$, где ρ и v — соответственно плотность и объемная доля соответствующей фазы. Так как состав фаз в двухфазной области постоянен, то, найдя v_{α}/v_{β} и ρ для двух (минимально) сплавов, можно определить ρ_{α} и ρ_{β} , решив уравне-

ния вида
$$\sum_i \rho_i v_i = \rho.$$

Если плотность фаз определить затруднительно, то строят зависимость отношения I_{β}/I_{α} от концентрации какого-либо одного компонента и, экстраполируя ее к нулю, находят предельную концентрацию в точке m. Точку n можно найти, проведя аналогичную операцию для отношения I_{α}/I_{β} . Так как зависимость отношения интенсивностей от концентрации, как правило, нелинейная, точность определения концентрации в точках m и n при температуре T_1 зависит от числа изученных в двухфазной области сплавов и от чувствительности фазового

398

анализа (т.е. от минимально выявляемого количества фазы).

Точки на кривой растворимости, соответствующие равновесию при других температурах, определяют аналогично на тех же или других образцах, закаленных от этих температур.

Метод исчезающей фазы для определения положения линии ограниченной растворимости применяют обычно



Рис. 17.3. Определение растворимости олова в меди:

a -зависимость $a - \varphi(c_{Sn}); 6 -$ граница растворимости (1 -данные С. Т. Конобеевского и В. П. Тарасовой; 2 -данные М. Хансена)



Рис. 17.4. Определение положения границы растворимости алюминия в хроме при повышенных температурах (А. Брэдли, С. Лю): a — зависимость периода α -фазы от содержания алюминия; δ — граница растворимости

для изучения таких систем, где изменение периода решетки фазы с концентрацией мало либо из-за малого значения α в формуле (16.1), либо из-за малой растворимости добавляемого компонента.

Метод определения изменений периодов является наиболее точным и наименее трудоемким для построения кривой ограниченной растворимости решетки.

Суть метода состоит в следующем. Известно, что в однофазной области период решетки фазы изменяется с концентрацией. В первом приближении зависимость описывается выражением (16.1). При переходе в двухфазную область период остается постоянным. Следовательно, максимальная растворимость при данной температуре соответствует точке зависимости период решеткиконцентрация компонента, где изменение периода прекращается.

Практически для определения концентрационной зависимости периода решетки фазы используют два-три сплава, закаленных заведомо из однофазной области. Кроме того, надо взять еще один двухфазный сплав, который отжигают при различных температурах до достижения фазового равновесия и определяют период решетки твердого раствора при каждой температуре. Через это значение периода проводят горизонталь до пересечения с зависимостью $a = \varphi(c)$. Точка их пересечения дает значение предельной концентрации твердого раствора при данной температуре. На рис. 17.3 и 17.4 показаны примеры построения линий ограниченной растворимости указанным способом.

Ошибка в определении предельной концентрации твердого раствора складывается из погрешности в определении периода решетки ($\delta_1 c$) и погрешности в точности измерения и поддержания температуры изотермического отжига ($\delta_2 c$):

$$\delta c = \delta_1 c + \delta_2 c = \frac{\partial c}{\partial a} \Delta a + \frac{\partial c}{\partial T} \Delta T. \qquad (17.2)$$

Так как $\partial a/\partial c = \alpha$, то пути уменьшения δc зависят от конкретной системы. Ясно, что период решетки всегда следует определять прецизионными методами (п. 9.8).

Очень часто добавочной и чрезвычайно существенной причиной ошибок служит недостаточная продолжительность отпуска, не обеспечивающая полного выделения избыточного компонента из пересыщенного твердого раствора. Как известно, с понижением температуры распад пересыщенных твердых растворов замедляется. Это необходимо учитывать, проводя отпуск закаленных образцов для получения графика, по которому строят границу растворимости; иначе можно получить диаграмму, не отвечающую стабильному состоянию сплавов.

В деформированных сплавах процессы фазовых превращений обычно протекают быстрее, чем в сплавах недеформированных. Поэтому при изготовлении образцов для определения предельной растворимости сплав после закалки и перед изотермическим отпуском часто превращают в порошок, ускоряя тем самым распад при отпуске. Возможно ускорить диффузию, введя в сплав большое число точечных дефектов закалкой с высоких температур или облучением, например, а-частицами, нейтронами или электронами. Обычно необходимую продолжительность выдержки оценивают по окончании изменения периода решетки твердого раствора со временем отпуска. На рис. 17.3, б отмечены границы растворимости Sn в Cu, построенные различными исследователями. М. Хансену не удалось установить, что с понижением температуры ниже 400 °C растворимость Sn в Cu существенно снижается: пересыщенный твердый раствор в сплавах, по которым определяли границу гомогенной области, во время соответствующей термической обработки не начинал распадаться. Диаграмма М. Хансена в этой области неверна.

С. Т. Конобеевский и В. П. Тарасова показали, что область гомогенного твердого раствора в сплавах CuSn при понижении температуры заметно сужается. Им удалось путем деформирования сплава после закалки (напиливание в порошок) добиться полного распада пересыщенного твердого раствора (по крайней мере, при температурах выше 200 °C).

Надо отметить, что в некоторых работах по определению областей гомогенности какой-либо фазы вообще не учитывали температурной зависимости растворимости и проводили рентгенографическое исследование образцов, охлажденных с некоторой средней скоростью после изотермической выдержки при какой-либо температуре. Даже для той температуры, при которой осуществлялась изотермическая выдержка, эти данные не надежны, так как при охлаждении с недостаточной скоростью может начаться распад твердого раствора. При этом система в процессе охлаждения все время неравновесна, так что правило фаз к ней неприменимо. В частности, период решетки твердого раствора может в этих случаях зависеть от состава сплава даже в двухфазной области. Данные таких работ позволяют судить об условиях равновесия лишь приближенно и нуждаются в дальнейшем уточнении с применением описанной выше методики.

17.2. Изучение трехкомпонентных сплавов

Построение трехкомпонентных диаграмм является более сложной задачей в связи с тем, что в двухфазных областях изменяется и количество, и состав фаз. Лишь в трехфазной области состав фаз остается постоянным. Однако все вышеописанные методы вполне пригодны для построения трехкомпонентных диаграмм.

Исследование обычно начинают с построения трех двойных диаграмм А—В, А—С и В—С (А, В, С — компоненты изучаемых сплавов). Как правило, при дальнейших опытах строят ряд изотермических разрезов. Для



Рис. 17.5. Изотермический разрез гипотетической диаграммы трехкомпонентной системы состава:

 $\begin{array}{l} 1-\alpha; \ 2-\beta; \ 3-\gamma; \\ 6-\beta+\gamma; \ 7-\alpha+\beta+\gamma \end{array} \qquad 4-\alpha+\gamma; \ 5-\alpha+\beta; \end{array}$

этого приготавливатрехкомпонент-ЮТ ные сплавы различной концентрации и с помощью качестфазового венного анализа находят число и тип фаз, присутствующих в этих сплавах в равновесии при выбранных Taтемпературах. КИМ образом полуприблизительчают ное положение фазограниц (рис. вых 17.5). Они уточняются измерением изпериодов менения решетки фазы. Следует при этом помнить, что при пере-

ходе из однофазной области в двухфазную на зависимости периода от концентрации наблюдается излом и только при переходе в трехфазную область период решетки фазы становится постоянным. На рис. 17.6, а схематически показано изменение периода решетки α -фазы при изменении состава вдоль линии Amn (рис. 17.5). По зависимости такого типа можно найти точки m и n.

Если состав сплавов двухфазной области лежит на одной коноде, коноды — линии в двухфазной области, вдоль которых меняется лишь относительное число обеих фаз, а состав остается постоянным, то зависимость периода решетки от концентрации подобна той, что наблюдается в двухкомпонентных сплавах (рис. 17.6, б).

При определении границ однофазной области для недостаточно изученных тройных диаграмм найти на-

правление конод бывает очень трудно. В этих случаях наряду с изучением сплавов, лежащих на лучах типа *Amn*, определяют границы растворимости на вертикальных разрезах, параллельных одной из сторон концентрационного треугольника, например вдоль линии *efl* (рис. 17.5).



Рис. 17.6. Схема изменения периода решетки α-фазы вдоль луча Amn (a) и линин pqr (б)



Рис. 17.7. Построение части вертикального разреза системы Cu-Ni-Al, параллельного стороне Cu-Al: $a - график a - <math>\varphi(c)$ для сплавов, закаленных от 600 °C; $\delta - гра-$ ница α -области для сплавов с 4 % Ni, построенная по точкам излома на кривых (a), полученных для разных температур закалки

На рис. 17.7, *а* показано изменение периода решетки α-фазы, а на рис. 17.7, *б*—построенная по серии подобных зависимостей, полученных для разных температур отпуска, граница α-области диаграммы Cu—Ni—Al (исходный сплав содержит Cu+4 % Ni).

В двухфазной области для сплава x, лежащего на коноде qr (рис. 17.5), точки q и r можно найти, используя выражение (17.1), которое для данного случая имеет вид w_{α} $(x-q) = w_{\gamma}(r-x)$. По-прежнему отношение

 w_{α}/w_{γ} определяется методами количественного фазового анализа. Концентрацию в точках *q* и *r* возможно также определить с помощью других модификаций метода исчезающей фазы. Однако, если положение конод неизвестно, метод практически не применяется.

Методами рентгеноструктурного анализа можно найти также направление конод в трехкомпонентной системе. Наиболее точно это делают с помощью прецизионного определения периодов решетки. Значения периодов решетки какой-либо фазы определяют в большом числе двухфазных сплавов. Эти данные наносят на диаграмму рядом с точками, обозначающими состав соответствующих сплавов. Затем соединяют точки с одинаковыми периодами, получая изопараметрические линии, которые в двухфазной области являются конодами. Положение полученных конод целесообразно проверить по постоянству периодов решетки и второй фазы.

В трехфазной области состав фаз постоянен и определяется вершинами треугольника, ограничивающего эту область. Положение вершин а, b, c (рис. 17.5) проще всего определить с помощью методов локального рентгеноспектрального анализа. В принципе для этого достаточно одного сплава в трехфазной области. Однако для увеличения точности лучше взять два-три сплава и найти концентрацию компонентов А, В, С в α-, β- и γфазах. Затем возможно проверить положение границ между трехфазной и двухфазными областями, определив объемные доли фаз, например, в сплаве z. Если провести прямую от z в любую вершину треугольника (например в c), то правило (17.1) имеет вид w_v (c-z) = $=(w_{\alpha}+w_{\beta})(z-d)$ или $w_{\alpha}(a-z)=(w_{\beta}+w_{\gamma})(z-h)$ или $w_{\beta}(b-z) = (w_{\alpha} + w_{\gamma})(z-k).$

При построении диаграмм состояния следует обращать особое внимание на чистоту исходных компонентов и условия приготовления сплавов, предотвращающие их загрязнение неконтролируемыми примесями. Дело в том, что иногда даже малое содержание примесей, превращая двухкомпонентный сплав в трех- или даже многокомпонентный, приводит к таким изменениям фазового состава и периодов, которые противоречат правилу фаз для заданной двойной или тройной системы. Количество фаз, находящихся в равновесии, равно p=c-f+1, где c — число компонентов, f — число степеней свободы системы при постоянном давлении.

Изучение четырехкомпонентных и более сложных систем в принципе возможно теми же методами, но настолько сложно, что часто ограничиваются лишь опрекачественного и количественного фазового лелением состава конкретных сплавов, не проводя уточнения границ фазовых областей. Как известно, компонентами сплавов могут быть не только химические элементы, но можно и их соединения. Поэтому некоторые сплавы например, двухкомпонентными, хотя в их сосчитать. став входят три, четыре и более химических элементов. фазовых равновесий для таких сплавов Диаграммы строят как двухкомпонентные, а сами сплавы не могут содержать в равновесии более трех фаз.

Примерами подобных сплавов являются системы VC-NbN, VC-VN, TiC-ZrN, NbC-WC и др. Ясно, что подобные диаграммы — частные вертикальные (по температуре) разрезы систем, состоящих из трех-четырех элементов.

Задания к гл. 17

17.1. При изучении фазовых равновесий в системе Ni-V было найдено, что в сплаве Ni+25 % (ат.) V имеется твердый раствор с г. ц. к. решеткой и фаза Ni₃V. Период решетки твердого раствора после отжига при 670 °С составил 0,3550 нм, при 800 °С 0,3553 нм, при 900 °C 0,3556 нм и при 980 °C 0,3560 нм.

Используя рис. 16.1, в, постройте границу растворимости V в Ni и определите ошибку в определении растворимости при 900 °С. Указание: $\Delta t = 5$ °С, $\Delta a = 10^{-4}$ нм.

17.2. Известно, что период решетки Си изменяется при растворении Sn так: a=3,608+0,010 c_{Sn} (c_Sn-% (ат.) Sn).

Полагая, что определение периода проводили в камере РКУ-86 по линии 420 (СиКа-излучение), найдите ошибку в определении пре-

дельной растворимости Sn в Cu при 200, 300 и 400 °C. Указание: воспользуйтесь рис. 17.3, б: считайте Δt=2 °C. 17.3. В какой камере (КРОС, РКУ-86 или РКД) предпочтительнее проводить съемку для определения периода решетки при построении диаграммы равновесия, если образец — порошок сплава (шлиф)? Ответ обосновать.

17.4. Сколько (минимально) сплавов надо приготовить, чтобы построить границу растворимости в бинарной системе методом изучения изменения периодов решетки?

Указание: считать, что период решетки чистого компонента известен, а правило Вегарда выполняется.

17.5. Как можно определить положение вершин треугольника, ограничивающего трехфазную область тройной диаграммы состояний?

Глава 18 Рентгеновский анализ структурных изменений при термической обработке стали и других сплавов

Наиболее существенные изменения свойств сплавов происходят в результате операций термической обработки, связанных с протеканием фазовых превращений. В ходе этих обработок в большинстве случаев сначала получают крайне неравновесное состояние путем быстрого охлаждения (закалки) сплава, нагретого до высокой температуры, а затем осуществляют контролируемое изменение фазового состава и микроструктуры в изотермических условиях (операции отпуска или старения). В результате закалки или фиксируется высокотемпературное однофазное состояние (твердый раствор, который при низких температурах оказывается пересыщенным), или происходит полиморфное превращение, которое также создает состояние пересыщенного твердого раствора. Примером материалов, в которых закалка просто фиксирует высокотемпературное состояние твердого раствора, являются многочисленные стареющие (или дисперсионнотвердеющие) сплавы на основе Al, Cu, Ni и других металлов. Примером второго типа сплавов является сталь и некоторые сплавы на основе Ti.

В задачи рентгеноструктурного анализа термически обрабатываемых сплавов входит: определение фазового состава сплава в различных состояниях; изучение кинетики и механизма фазовых превращений; контроль структурно-фазового состояния сплава после различных операций термической обработки; определение оптимальной атомно-кристаллической структуры сплава.

18.1. Анализ процессов выделения при распаде пересыщенных твердых растворов

Методы структурного рентгеноанализа позволяют изучать изменения в решетке твердого раствора, обусловленные его распадом, и новую фазу, возникшую в результате распада. Рентгеновский анализ процессов старения показал, что в общем случае процессы эти включают ряд стадий.

Стадии распада и типы распада (по измерениям периода решетки твердого раствора)

На рис. 18.1 приведена кривая распада твердого раствора Si в Al при 218 °C, построенная М. И. Захаровой. При растворении Si в Al период решетки последнего уменьшается. Закаленный твердый раствор имел в данном случае период a = 4,046 Å (вместо 4,049 нм у чистого Al).

Распад должен, очевидно, сопровождаться ростом пе-





Рис. 18.1. Изменение периода решетки твердого раствора при старении сплава Al—Si при 218°C (М. И. Захарова)

Рис. 18.2. Изменение вида и положения линий дифрактограммы, относящейся к твердому раствору, при однофазном распаде (а) и при двухфазном распаде (б): *1*—исходное состояние (пересыщенный твердый раствор); *2*— промежуточное (незавершенный распад); *3*— конечное (окончание процесса выделения)

риода решетки. Как видно на графике, период решетки, измеряемый рентгенографически, в первые минуты отпуска (от точки a до b) не изменяется, хотя твердость сплава при этих температурах резко возрастает. Эта стадия носит название подготовительного (инкубационного) периода. В течение очень короткого времени по всему объему идет интенсивный самопроизвольный распад (точки b, b). Затем наступает коллоидное равновесие, которое, как показал С. Т. Конобеевский, обусловлено повышенной растворимостью дисперсной выделившейся фазы в матрице. Дальнейший распад идет только по мере укрупнения кристаллов этой фазы (коагуляции).

Сходная, но не тождественная картина наблюдается при распаде твердого раствора Си в Al (сплав дюралюмин). Основные отличия от предыдущего сплава заключаются в том, что подготовительная стадия и период самопроизвольного распада в этом случае более продолжительны, и самопроизвольный распад сильнее приближает сплав к равновесной концентрации.

Во всех этих случаях самопроизвольный распад сразу же охватывает в той или иной степени весь объем стареющего сплава; во всем объеме концентрация твердого раствора с течением времени постепенно падает от исходной, отвечающей закаленному сплаву, до конеч-



Рис. 18.3. Микроструктура при двухфазном (ячеистом) распаде (сплав Сu-NiAl) (К. В. Варли, Ю. А. Скаков)

ной (равновесной). Линии твердого раствора с течением времени постепенно перемещаются на рентгенограмме, в некоторых случаях в той или иной степени размываясь (рис. 18.2). Такой тип распада называют однофазным или гомогенным.

По-иному протекает двухфазный распад (гетерогенный или ячеистый), открытый Н. В. Агеевым при исследовании сплавов Ag—Си. При выделении новой фазы сразу же в твердом растворе возникают

участки с конечной концентрацией, но зато часть твердого раствора вовсе не испытывает распада. На рентгенограммах наряду с линиями, отвечающими исходному пересыщенному твердому раствору, появляются сильно смещенные линии распавшегося раствора (интерференционные кривые на рис. 18.2, δ). С течением времени исходные линии ослабевают, линии распавшегося твердого раствора становятся все интенсивнее.

Исходный и конечный твердый растворы ведут себя как две фазы, отсюда и наименование «двухфазный распад».

Термин «гетерогенный распад» относится к процессам выделения на всякого рода дефектах (дислокациях, границах зерен и пр.). Рентгеновски выявляемый двухфазный распад есть частный случай гетерогенного, когда на границе зерен зарождаются и от одного зерна в глубь другого растут колонии (ячейки), состоящие из фазы выделения и обедненной (равновесной) матричной фазы. На рис. 18.3 представлена электронная микрофотография реплики с фиксированными частицами фазы выделения. Кристаллографическая ориентировка матрицы в колонии совпадает с ориентировкой зерна, от которого начинается рост колонии. Следовательно, процесс распада можно представить как движение высокоугловой границы зерна, которая оставляет за собой равновесную структуру. В некоторых случаях двухфазному распаду предшествует гомогенный распад, и рост ячеек можно рассматривать как своеобразный механизм укрупнения структуры, снимающий состояние коллоидного равновесия.

Линии выделяющейся фазы на снятых обычными методами рентгенограммах от поликристаллических образцов появляются в большинстве случаев лишь тогда, когда распад уже прошел настолько, что период решетки твердого раствора существенно изменился. Эта низкая чувствительность обычной методики объясняется высокой дисперсностью новой фазы на начальных стадиях распада.

Когда линии новой фазы только появляются на рентгенограмме стареющего сплава, они бывают еще заметно расширены (размеры кристалликов новой фазы еще близки к 10⁻⁶ см).

Наблюдения за изменением периода решетки твердого раствора позволяют уловить более ранние стадии распада, чем применение обычных методов рентгеновского фазового анализа.

Анализ зонной структуры

Процессы, протекающие во время подготовительной стадии распада и при естественном старении, удалось исследовать вначале лишь на монокристаллах твердого раствора. На начальных стадиях распада в кристаллах твердых растворов возникают атомные группировки, вторым компонентом до концентрации, обогащенные близкой к составу той фазы, которая в дальнейшем должна обособиться. Эти группировки могут иметь то же взаимное расположение атомов, что и исходный твердый раствор, отличаясь от него средним значением межатомных расстояний и наличием той или иной степени упорядочения; могут иметь структуру, близкую к равновесной структуре выделяющейся в дальнейшем фазы; могут характеризоваться некоторым промежуточным взаимным расположением атомов. Они имеют крайне малые размеры. Форма их может быть равноосной, пластинчатой или линейной.

Первые дифракционные эффекты от рассеяния рентгеновских лучей стареющим сплавом были обнаружены Гинье и Престоном при исследовании в излучении со сплошным спектром монокристаллов сплавов Cu с Al, испытавших естественное старение. В дальнейшем основное внимание было уделено исследованиям в монохрома-





Рис. 18.4. Рентгенограмма сплава Al-Си после естественного старения, снятая в камере фогографирования обратной решетки (КФОР) (Ю. А. Багаряцкий)



тическом и смешанном излучениях. На рис. 18.4 дана рентгенограмма сплава Al-Cu. Такая дифракционная картина, называемая двухмерной дифракцией, может быть получена рассеянием лучей от атомной плоскости (или пластинки толщиной в несколько элементарных ячеек). Следовательно, атомные группировки, обогащенные медью, являются тончайшими пластинками. Если бы пластинки были беспорядочно ориентированы — каждая дала бы свою очень слабую картину, системы пятен были бы повернуты одна по отношению к другой, а результирующим эффектом оказался бы чрезвычайно слабый фон на рентгенограмме. Очевидно, пластинчатые образования (зоны Гинье — Престона), вызвавшие дифракционную картину, параллельны между собой, но расстояния между ними непостоянны, иначе можно было бы наблюдать характерную для сверхструктуры дифракционную картину.

При двухмерной дифракции максимумы возникают не только при рассеянии под углами, удовлетворяющими условию Вульфа-Бреггов. Рассеяние в направлениях, не удовлетворяющих этому условию, называют аномальным. Следовательно, рассеяние, вызванное зонами Гинье — Престона, является аномальным.



Рис. 18.6. Окрестности одного и того же лауэ-пятна (111) на рентгенограммах крупнокристаллического образца бериллневой бронзы (показано стрелкой), снятых при постоянном положении образца в смешанном излучении трубок с анодом из:

 $a - Zn; \delta - Cu; s - Ni; e - Co; \partial - Fe (A. М. Елистратов)$

Для того чтобы разобраться в строении зон Гинье — Престона, на основании анализа аномального рассеяния строят для них картину обратного пространства. Так как зоны представляют собой тончайшие пластинки, то узлы этого пространства должны быть не точками, а очень тонкими стержнями, перпендикулярными пластинкам (см. гл. 6). Длина стержней обратно пропорциональна толщине пластинок. Центры тяжести этих стержней могут воспроизводить обратную решетку исходного твердого раствора. Причиной возникновения двухмерной дифракции в этих случаях является отличие рассеивающей способности атомов зоны и твердого раствора, обусловленное обогащением зоны растворенным элементом.

Если центры тяжести рефлексов, связанных с зонами, составляют узор, отличный от обратной решетки твердого раствора, это означает, что зона имеет структуру, отличную от структуры твердого раствора. Обратное пространство для зон Гинье — Престона обычно строят путем расчета серии рентгенограмм, снятых в монохроматическом излучении с одного и того же монокристалла состаренного твердого раствора при разных его ориентировках по отношению к пучку лучей. Результат такого построения дан на рис. 18.5.

На рентгенограмме, снятой в КФОР, можно получить изображение заданной плоскости обратной решетки (рис. 18.4).

А. М. Елистратов разработал метод исследования начальных стадий старения крупнокристаллических образцов (в дифракции участвует до десятка кристаллов). С одного и того же участка образца при одной и той же ориентировке по отношению к рентгеновскому лучу снимают серию рентгенограмм в неотфильтрованном излучении разных анодов (рис. 18.6). Эффекты аномального рассеяния на этих рентгенограммах соответствуют сечениям обратной решетки сферами распространения, имеющими разные радиусы $R = 1/\lambda$. По совокупности таких сечений можно построить области обратной решетки так же, как и по серии рентгенограмм, снятых в одном и том же излучении с монокристалла при разных его ориентировках.

Ю. А. Багаряцкий показал, что особенно тонкие детали картины рассеяния, связанные с распадом пересыщенного твердого раствора, лучше выявляются при исследовании небольших кристалликов. Большие монокристаллы обычно состоят из развернутых друг относительно друга блоков; при этом дифракционная картина смазывается, что особенно затрудняет выявление эффектов аномального рассеяния, имеющих обычно низкую интенсивность.

Анализ модулированных (квази-периодических) структур

В ряде сплавов твердый раствор ниже критической температуры распадается на два изоморфных раствора с различной концентрацией компонентов. Начальная стадия распада при большом пересыщении представляет переход неравновесного однородного твердого раствора в метастабильный неоднородный, в котором устанавливается определенное распределение флуктуаций концентрации как по амплитуде, так и по размерам, их взаимному расположению. Структуру с периодическим расположением неоднородностей в твердом растворе часто называют модулированной структурой, а расстояние между серединами ближайших друг к другу однотипных неоднородностей длиной волны или периодом модуляции. Кристаллографические направления, вдоль которых возникают периодические неоднородности концентрации (направления модуляции), зависят от анизотропии упругих модулей. Одно время считали, что правильное (квазипериодическое) расположение частиц является признаком спинодального характера распада, однако в действительности подобная структура возникает и при обычном механизме распада (образование критических зародышей и их рост), поскольку она обеспечивает минимум упругой энергии.

Рассмотрим особенности рассеяния рентгеновских лучей модулированными структурами. Очевидно, что в общем случае области модулированной структуры, обогащенные и обедненные какими-либо компонентами, имеют различные межплоскостные расстояния и различные средние рассеивающие способности ячеек. Ограничимся случаем, когда компоненты сплава являются соседями в периодической системе элементов. Таковы, например, сплавы Си- Ni-Fe и Си-Ni-Со, в которых твердый раствор со структурой г.ц.к. при охлаждении распадается соответственно на фазы Ni—Fe или Ni—CoиCu-фазу. Средние рассеивающие способности ячеек в неоднородных растворах этих сплавов можно считать одинаковыми. Поэтому рассмотрим кубический кристалл, в котором период решетки меняется синусоидально вдоль направления x от $(a-\delta)$ до $(a+\delta)$, где a—период исходного твердого раствора, δ — амплитуда модуляции (малая величина). При периоде модуляции Q положение n-ной элементарной ячейки определится координатами

$$x_n = n_1 a + (Q\delta/2\pi a) \cos(2\pi n_1 a/Q);$$

$$y_n = n_2 \bar{a}; \quad z_n = n_3 \bar{a}; \quad \bar{r}_n = x_n + y_n + z_n.$$

Если h_1 , h_2 , h_3 — координаты в обратном пространстве (не обязательно целые числа), то амплитуда рассеяния определяется выражением

$$Y_{h_1' h_2' h_3'} = F \sum_n \exp\left[-2\pi i \left(\overline{Kr_n}\right)\right] =$$

 $= F \sum_{h} \exp \left\{ 2\pi i \left[n_1 h_1 + (Q \delta h_1 / 2\pi a^2) \cos \left(2\pi n_1 a / Q \right) + n_2 h_2 + n_3 h_3 \right] \right\}.$

По отношению к координатам h_2 и h_3 функция Y ведет себя обычно, т. е. имеет максимумы в точках $h_2 = K$ и $h_3 = L$, где K и L — целые числа. Иначе ведет себя Y как функция h_1 . Если амплитуда модуляции δ столь мала, что $Q\delta h_1/a^2 \ll 1$, то



Рис. 18.7. Сателлиты на рентгекограмме монокристалла сплава тикональ (ЮНДК35Т5) после закалки с 870 °C в масле (ось вращения 001, излучение Со-анода) (Я. Л. Линецкий)

$$Y(h_{1}) = F \sum_{n} \exp \left\{ 2\pi i [n_{1}h_{1} + (Q\delta h_{1}/2\pi a) \times \cos (2\pi n_{1}a/Q)] \right\} = F \sum_{n} \exp 2\pi i n_{1}h_{1} + iF (Q\delta h_{1}/2a^{2}) \sum_{n} \exp \left[2\pi i n_{1} (h_{1} + a/Q) \right] + iF (Q\delta h_{1}/2a^{2}) \sum_{n} \exp \left[2\pi i n_{1} (h_{1}a/Q) \right].$$
(18.1)

Первая из полученных сумм имеет максимум, пропорциональный F при $h_1 = H$, вторая — пропорциональный $FQ\delta h_1/2a^2$ при $h_1 + a/Q = H$, третья — пропорциональный $FQ\delta h_1/2a^2$ при $h_1 - a/Q = H$, где H — целое число. Интенсивности максимумов приближенно относятся как $[Q\delta H/(2a^2)]: 1: [Q\delta H/(2a^2)]^2$.

Таким образом, возле узлов обратной решетки появляются дополнительные максимумы в точках $\pm a/Q$. На рентгенограммах сплавов с модулированной структурой в общем случае возле всех отражений появляются дополнительные диффузные отражения— сателлиты (рис. 18.7). При съемке рентгенограмм с поликристаллических образцов сателлиты имеют вид боковых полос, окаймляющих дебаевские линии. Сателлиты не являются отражениями от новых фаз, образовавшихся в результате распада твердого раствора. Они возникают вследствие интерференции волн, отраженных когерентно рассеивающими сжатыми и растянутыми областями кристалла. По расстоянию между сателлитами и главным максиму-



Рис. 18.8. Схемы распределения атомов в сплавах, которые дают сателлиты на рентгенограммах:

а — модель модулированной структуры; б — модель комплексов (А. Гинье)

мом данного отражения на рентгенограмме можно определить период модуляции по формуле

 $Q = aH \operatorname{tg} \vartheta / [(H^2 + K^2 + L^2) \Delta \vartheta].$ (18.2)

Здесь ϑ — угол Вульфа — Брэгга; $\Delta \vartheta$ — расстояние от сателлита до главного максимума, рад.

Для определения направления модуляции необходимо производить съемку монокристаллов. Одновременное периодическое изменение межплоскостных расстояний и средней рассеивающей способности ячейки вызывает асимметрию интенсивности сателлитов. Представление о структуре с синусоидальным изменением периода решетки или состава (рис. 18,8, а), которое было в основе вывода уравнения (18.1), не является единственно возможным. На рис. 18.8, б приведена другая модель структуры. Вопрос о действительной структуре сплава решают путем сопоставления расчетных и измеренных величин, характеризующих положение и интенсивность сателли-TOB.

Анализ изменений структурного состояния твердого раствора в результате распада

Многие исследователи отмечали, что в ходе старения происходит не только изменение состава матричного твердого раствора, обусловленное выделением избыточно-

)

го компонента, но и изменение его структурного состояния. На рентгенограммах поликристаллов это выражалось в изменениях ширины и интенсивности дифракционных максимумов. Эти изменения связывались с изменением тонкой структуры кристаллов. Теория рассеяния рентгеновских лучей реальными кристаллами, по данным М. А. Кривоглаза, приводит к выводу, что наибольшее влияние на состояние матричного твердого раствора оказывают когерентные выделения.



Рис. 18.9. Рентгенографический анализ структурного состояния матричного твердого раствора при старении мартенситных сталей:

п. – дифрактограммы линии (422) после закалки (1) и после старения (2) сплава X11Н4K15M5 (температура старения 500 °С, время 3 ч); б – отношение интегральных интенсивностей линий (220) и (110) в зависимости от длительности нагрева (старения) при 500 °С для дисперсионно-твердеющего сплава X11H4K15M5 (3) и для модельного (слаботвердеющего) сплава X9H6K15 (4); в – интегральная ширина линии (220) в зависимости от длительности старения при 500 °С для дисперсионно-твердеющего сплава X11H4K15M5 (5) и для слаботвердеющего (модельного) сплава X9H6K15 (6) (П. Климанек, А. Мирский, Ю. А. Скаков) Рентгеновское выявление когерентных частиц новой фазы при распаде пересыщенных твердых растворов основано на анализе так называемых кулоновских полей смещения в матрице (когда смещения атомов в матричном твердом растворе, обусловленные различиями атомных объемов матрицы и выделяющейся фазы $\Delta V/V$, убывают с расстоянием r от частицы по закопу $1/r^2$).

Согласно теории М. А. Кривоглаза, при наличии таких полей появляется диффузное рассеяние I_1 , а интенсивность правильных отражений I_0 ослабляется по закону $I_0 \sim e^{-L}$. Показатель экспоненты $L \sim p \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^n \frac{D^n}{v_B^{n/3}} \times$

 $imes (\Sigma H_i^2)^{n/2}$, где p — атомная доля выделяющейся фазы; D — днаметр частицы; $v_{\rm B}$ — атомный объем недеформированного (изолированного от матричной фазы) выделения; Σ*H*²_i — сумма квадратов индексов интерференции; n в предельных случаях малых и больших локальных искажений соответственно равно 2 и 3/2. При больших искажениях интенсивность диффузного рассеяния I1 сгущается в сравнительно узкие распределения, максимумы которых смещены по отношению к правильным отражениям. При $L\gg1$ правильные отражения I_0 исчезают и остаются только диффузные максимумы І1. На значение периода решетки твердого раствора, измеренного по положению максимумов І, влияют упругие межфазовые деформации, поэтому эти значения могут изменяться в направлении, противоположном изменению концептрации твердого раствора. Анализ изменений интенсивности . I0 в результате старения при известных характеристиках выделяющейся фазы позволяет оценить поля искажений и контролировать стадию когерентных выделений. Ha рис. 18.9, а видно, что изменение профиля линии твердого раствора после старения можно представить как переход части интенсивности правильного отражения в фон, имеющий вид диффузного максимума, положение которого близко к положению правильного отражения. Линия после старення имеет «плечи». Поскольку эффект ослабления правильного отражения тем больше, чем выше индексы *HKL*, отношение интенсивности *I*₁₁₀/*I*₂₂₀ растет результате старения сплава, в котором образуются когерентные выделения (кривая 3 на рис. 18.9, б); при старении выделяется фаза, содержащая Мо. Ширина лиции

27-119

твердого раствора в результате процесса выделения обычно растет. Такое изменение можно объяснить тем, что максимум диффузного рассеяния от кристалла, содержащего когерентные частицы, практически определяет измеряемую ширину линии. Интересно отметить, что в начальной стадии периода старения может быть и уменьшение ширины линии (рис. 18.9, в). Это происходит в тех случаях, когда сплав в исходном состоянии имеет высокую плотность дислокаций (старение после холодной пластической деформации или после закалки на мартенсит). Дислокации могут быть местами преимущественного выделения когерентных частиц, что можно рассматривать как своеобразный дополнительный механизм релаксации; поэтому релаксационные процессы при нагреве стареющего сплава идут быстрее.

18.2. Анализ фазового состава стали после термической обработки

Углеродистая сталь в зависимости от ее термической обработки содержит следующие фазы: феррит (α-фазу) с решеткой о. ц. к. (a=2,8665 Å); карбид железа (цементит) с ромбической решеткой (a=4,528 Å, в=5.079 Å. $c = 6,748 \text{ \AA}$); мартенсит с объемноцентрированной тетрагональной решеткой, периоды которой а и с зависят от содержания С (рис. 18.10); остаточный аустенит (у-фа-3V) решеткой с Г. Ц. К. период которой меняется в зависимости от содержания С от а = 3,579 Å при 0,7 % С до а=3,612 Å при 1,4 % С. В легированной стали встречаются также карбиды легирующих металлов, сложные карбиды и некоторые интерметаллические соединения. В поверхностном слое стали, подвергнутой азотированию, содержатся нитриды Fe и легирующих металлов.

Фазы Fe (феррит, мартенсит, аустенит) определяют непосредственно по рентгенограммам, снятым со шлифов анализируемой стали, карбиды и интерметаллические соединения дают на таких рентгенограммах заметные линии лишь тогда, когда содержание этих фаз в стали велико. Поэтому часто приходится проводить рентгеновский анализ осадков, выделенных из стали путем электролитического вытравливания фазы. Структура мартенсита. Н. Я. Селяков, Г. В. Курдюмов и Н. Т. Гудцов установили, что мартенсит стали представляет собой твердый раствор С в тетрагонально искаженной решетке α -железа. По мере увеличения содержания С в стали период решетки *а* мартенсита несколько уменьшается, период *с* заметно возрастает (см. рнс. 18.9), максимальное значение c/a = 1,08. Объем эле-

ментарной ячейки $V = a^2 c$ по мере увеличения содержания С возрастает. Рентгенограмма мартенсита отличается от рентгенограммы феррита тем, что вместо одиночных линий (110), (220) феррита (200), (211), решетка мартенсита дает двойные линии, линия (310) становится даже тройной. Чем больше С в мартенсите, тем шире раздвигаются линии кажлой такой пары.

При малых содержаниях С (≤0,6%) каждая пара сливается в одну размытую линию, ширина которой уменьшается по мере уменьшения содержа-



Рис. 18.10. Зависимость периодов решетки (а, с) и степень тетрагональности (с/а) мартенсита закаленной стали от содержания углерода

ния С. Интенсивность линий, образующих пару, неодинакова, так как они имеют разные значения множителя повторяемости. В парах (011) — (110) и (022) — (220) первая линия имеет множитель повторяемости, равный 8, вторая 4. Поэтому первая линия интенсивнее второй, а в паре (002) — (200) с множителями повторяемости 2 и 4 и в паре (112) — (211) с множителями 8 и 16 интенсивнее вторые линии.

Экспериментальные соотношения интенсивности линий тетрагональных дублетов во многих случаях не совпадали с теоретическими, рассчитанными по факторам интенсивности. Эти несовпадения дали основания предположить, что внедренные атомы С в решетке мартенсита вызывают большие анизотропные статические смещения атомов. Однако, как следует из табл. 18.1, значительное несовпадение наблюдается в углеродистой стали У13. Оно заметно меньше в стали У17 с очень высоким содержанием С, несмотря на то что повышение содержания С должно было бы увеличивать эффект стаТаблица 18.1. Результаты измерения относительной интенсивности линий мартенситного дублета в различных сталях

Марка стали	<i>М_Н</i> , °С	Дублет	I _{khl} /I _{hkl}
110H10 (1,07)*	—35	211	2,04
У13 (1,12)*	170	200 211 200	2,79
Y17 (1,64)*	70	211 200	2,19 2,20
* Указано содерж	ание углерода в м	артенсите (%, по	массе).

тических искажений решетки. Наконец, очень небольшими оказываются несовпадения в высокоуглеродистой легированной стали (110Н10).

Приведенные факты объясняются тем, что в. стали У13 образование мартенсита начинается при 170 °С; эта температура настолько высока, что сразу же после своего образования мартенсит претерпевает процесс распада («самоотпуск»).

Продукт превращения — мартенсит отпуска (мартенсит, обедненный С) — дает линию, практически совпадающую с одной из линий дублета исходного мартенсита. Анализ экспериментальных дифрактометрических кривых (рис. 18.11) свидетельствует о развитии процесса распада даже в условиях комнатной температуры. Πо этой причине для того, чтобы получить представление о структуре «свежего» мартенсита, надо было не только взять сталь, в которой $\hat{M}_{\rm H}$ существенно ниже комнатной температуры (сталь марки 110Н10), но и весь последующий эксперимент проводить при температуре жидкого азота.

В работе Г. В. Курдюмова и Г. Закса определено ориентационное соотношение мартенсита и аустенита. Для решения этой задачи закалке был подвергнут монокристалл аустенита. С закаленного образца были сняты рентгенограммы колебания и по расположению рефлексов а-фазы были построены полюсные фигуры для плоскостей кристалликов мартенсита, спроектированные на плоскость аустенита.

Анализ полюсных фигур показал, что ориентировка всех кристалликов α-фазы удовлетворяет двум следующим условиям: $(110)_{\alpha}//(111)_{\gamma}$ и $[111]_{\alpha}//[110]_{\gamma}$. Эти условия можно сформулировать так: взаимно параллельны наиболее густо усаженные атомами плоскости и направления кристаллов γ - и α -фаз.

Указанные условия характеризуют 24 равноправные ориентировки мартенсита в аустените. Действительно, в кристалле ү-фазы имеется 4 попарно параллельных плоскости октаэдра, в каждой из которых лежат по 3 диаго-

Рис. 18.11. Дифрактометрические кривые дублета (112), (211) для стали 1201110 после закалки (1), вылеживания (при 20 °С) 2 ч (2), 2 сут (3), 1 мес (4):

сплошные линии — эксперимент, точечные — воспроизведение составляющей дублета (112), (211); штриховая линия — мартенсит отпуска



нали грани <110>; по отношению к каждой из этих диагоналей кристалл α -фазы может ориентироваться двумя способами. Общее число возможных ориентировок равно $4 \cdot 3 \cdot 2 = 24$.

Изменение структуры мартенсита при отпуске. В работах Г. В. Курдюмова было показано, что α-фаза и после отпуска при низких температурах сохраняет тетрагональную решетку с уменьшением отношения с/а до 1,005—1,02. Уменьшение этого отношения указывает на то, что в процессе низкотемпературного отпуска часть С в какой-то форме выделяется из твердого раствора. Именно тетрагональность решетки и обусловливает в основном размытие линий на рентгенограмме отпущенного мартенсита, хотя некоторую роль играют напряжения и дисперсность этой фазы. Лишь после отпуска при температуре, превышающей 300 °С, практически весь избыточный С выделяется из мартенсита.

Г. В. Курдюмов и Л. И. Лысак исследовали распад мартенсита на образце, который при нагреве под закалку был аустенитным монокристаллом. Строгая кристаллографическая ориентировка кристалликов мартенсита по отношению к решетке исходного кристалла аустенита позволила получить при съемке методом качания размытые рефлексы (002) и (200) на разных рентгенограммах. Благодаря этому удалось с достаточно большой точностью измерить независимо друг от друга периоды а и с и заметить даже небольшое (до 0,2—0,5%) различие между ними. Оказалось, что мартенсит испытывает двухфазный распад: в участках зерен твердого раствора, окружающих кристаллы выделившихся карбидов, концентрация твердого раствора сразу падает до конечной величины, отвечающей коллоидному равновесию при данной температуре отпуска; остальные же участки сохраняют



Рис. 18.12. Изменение периодов решетки (*a*, *c*) и степени тетрагональности ж-мартенсита (Л. И. Лысак с сотр.)

неизменной концентрацию полученного в результате закалки твердого раствора. Обычно двухфазный распад идет одновременно с однофазным. Наиболее удобным оказалось исследование мартенсита отпуска легированной Re. стали, в В этих сталях после закалки образуется мартенсит с аномально низкой тетрагональностью, поэтому можно ожидать каких-то особенностей OT И структурных изменений при отпуске; однако есть основания считать, что полученные в этом

исследовании характеристики мартенсита отпуска могут иметь общее значение.

Как видно на рис. 18.12, мартенсит отпуска (ж-мартенсит) только в высокоуглеродистой стали имеет степень тетрагональности около 1,02, а при уменьшении содержания С величина с/а приближается к единице. При 0,35 % С период оказался равным 2,88 А, т. е. таким же, как это получалось и при исследовании мартенсита OTпуска в углеродистых сталях. Важно отметить, что объем элементарной ячейки не зависит от содержания С в стали (в исходном мартенсите). Это говорит о том, что содержание С в х-мартенсите также не меняется, а изменения тетрагональности, очевидно, связаны с упругой деформацией, обусловленной когерентностью решеток мартенсита и карбида.

Структура карбида низкоотлущенной стали. Используя в качестве исходного материала монокристалл аустенита, Г. В. Курдюмов и М. П. Арбузов обнаружили на рентгенограмме стали, испытавшей после закалки отпуск при 130 °С, очень размытые немногочисленные рефлексы карбидной фазы. Рефлексы эти не соответствовали интерференционной картине, характерной для цементита. Лишь после отпуска закаленной углеродистой стали при 300 °C на рентгенограмме появляются отчетливые линии цементита.

Е. И. Онищик и Я. С. Уманский (1949 г.) показали, что рефлексы, наблюдавшиеся Г. В. Курдюмовым и М. П. Арбузовым на рентгенограмме низкоотпущенной стали, могут быть приписаны высокодисперсной фазе, в которой атомы Fe образуют компактную гексагональную решетку с a=2,72 Å, и c=4,40 Å.

А. Джеку (1950 г.) удалось обнаружить пять сильно размытых линий на полученной в монохроматизированном излучении рептгенограмме обычного поликристаллического образца стали, отпущенного после закалки при 120 °С. Эти линии были отнесены к фазе с гексагональной компактной решеткой металлических атомов (a=2,73 Å, c=4,33 Å). Также расположены атомы Fe в є-фазе системы Fe—N. Поэтому А. Джек предложил назвать фазу, образующуюся при низкотемпературном отпуске закаленной стали, є-карбидом.

Сильное и неравномерное размытие немногочисленных интерференционных пятен и линий на рентгенограмме є-карбида не дало возможности однозначно расшифровать структуру этой фазы. Окончательно вопрос был решен путем применения электронографии (гл. 11).

Задания к гл. 18

18.1. Определить из диаграммы состояния Си—Ве область составов дисперсионнотвердеющих сплавов на основе Си и соответствующие интервалы температур нагрева для закалки и для старения.

18.2. Назвать стадии процесса старения по рис. 18.1.

18.3. 1) Дать схему вероятных изменений периода решетки твердого раствора в сплаве Си-2 % (по массе) Ве, если сохраняется последовательность стадий старения, найденная для сплава Al-Si (рис. 18.1).

2) Назвать возможные причины несоответствия измеренных значений периода решетки твердого раствора изменениям состава твердого раствора на ранних стадиях старения.

18.4. Назвать фазы и их примерное количество (% по массе) в стали, содержащей 1.4 % С (по массе), в состояниях отжига, неполной закалки и полной закалки.

18.5. Построить схему рентгенограммы закаленной стали, содержащей 1,4 % С, учитывая появление линий тех фаз, которые могут быть в достаточном количестве после неполной и полной закалок. 18.6. Подобрать наиболее характерные линии для определения количества остаточного аустенита в закаленной высокоуглеродистой стали (учесть, что, кроме линий аустенита и мартенсита, могут быть линии цементита, излучение K_{α} Fe-анода).

18.7. Выбрать наиболее удобный для оценки содержания С в мартенсите тетрагональный дублет; учесть возможность наложения линий аустенита или цементита, излучение Со-анода.

18.8. Обсудить осложнения в рентгеновском анализе состояния мартенсита на стадии двухфазного распада.

Раздел III

ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕСОВЕРШЕНСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ, ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВОВ СПЛАВОВ

Глава 19 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ С ВЕЩЕСТВОМ

19.1. Процессы взаимодействия и методы анализа

Большое разнообразие процессов взаимодействия электронов с веществом (рис. 19.1) делает возможным использовать электроны для изучения разных характеристик вещества. Основной характеристикой электронов, которая определяет характер их взаимодействия с веществом и, следовательно, характер получаемой информации о веществе, является скорость электронов или, точнее, их кинетическая энергия. Когерентное (упругое) рассеяние электронов с энергией порядка сотен электрон-вольт (метод дифракции медленных электронов позволяет исследовать атомно-кристаллическую структуру поверхностного слоя твердых тел). Дифракция упруго рассеянных электронов с энергией порядка десятков И сотен килоэлектрон-вольт (метод дифракции быстрых электронов) используется для анализа трехмерной атомно-кристаллической структуры. Метод дифракции быстрых электронов в этом отношении подобен методу дифракции рентгеновских лучей. Упругое рассеяние И дифракция быстрых электронов лежат в основе еще одного метода электронно-оптического анализа: метода просвечивающей электронной микроскопии. В применении к исследованню в просвечивающем электронном микроскопе кристаллических веществ этот метод часто называют дифракционной электронной микроскопией*. Информация о химическом (элементном) составе объекта получается: по спектру возбуждаемого быстрыми электронами характеристического рентгеновского излу-



Рис. 19.1. Схематическая днаграмма процессов взаимодействия электронов с веществом и методов электронно-оптического анализа твердого тела

чения (рентгеноспектральный и микрорентгеноспектральный анализ — MPA), по спектру электронов внутренней конверсии или Оже-электронов (Оже-электронная спектроскопия — ОЭС), по потерям энергин на возбуждение плазменных колебаний (апализ характеристических потерь энергии — ХПЭ). Указанные методы апализа используют электронные пучки с энергией порядка десятков кэВ и более.

^{*} Используют иногда термин трансмиссионной микроскопии, что представляет собой буквальную реплику английского термина transmission electron microscopy.

С помощью электронных линз можно получить сфокусированный пучок электронов на поверхность объекта (электронный зонд). Получаемая при этом информация будет относиться к ограниченному участку поверхности (или объему) объекта. Электронно-зондовые приборы по существу могут давать микроскопические изображения, контраст которых обусловлен тем или иным эффек-



Рис. 19.2. Зависимость критического значения энергии электрона, при которой становятся возможными эффекты радиационного повреждения (смещения атомов), от атомной массы А



Рис. 19.3. Скорость радиационных повреждений (доля смещенных атомов или относительное число пар Френкеля в секунду) при плотности тока электронов 0.01 А/мм² для разных веществ в зависимости от энергии электронов (ускоряющего напряжения)

объектом с электронов зонда взаимодействия том (характеристическое рентгеновское излучение, упруго рассеянные или отраженные электроны и др.), а разрешаюοбщая способность обусловлена размером зонда И ластью, в которой генерируется то или иное излучение. Локальность метода ХПЭ в просвечивающем электронном микроскопе определяется шириной щели электронной призмы (анализатора), на которую накладывается объекта. увеличенное изображение заданной области локальности: по Предельные характеристики степени толщине анализируемого слоя порядка лолей десятых нанометра или моноатомные толщины — метод ОЭС; по поперечному сечению порядка десятков нанометров — методы МРА и ХПЭ.

Поглощение электронов при их взаимодействии с твердым телом сопровождается тепловыми эффектами, что влечет за собой изменение структуры, агрегатного состояния, десорбцию. Это необходимо учитывать при всех электронно-оптических исследованиях. При достаточно большой энергии ($E \gtrsim 0,5$ МэВ при атомной массе $\gtrsim 50$) возможны радиационные повреждения (рис. 19.2, 19.3). Наблюдающиеся иногда радиационные дефекты в ходе электронно-микроскопического исследования металлов (например, тетраэдры из дефектов упаковки в Au) при ускоряющем напряжении, существенно меньшем указанного порога (например, при 100 кВ), объясняются действием бомбардировки ионами, которые могут возникать в электронной пушке микроскопа.

Характеристические потери энергии обусловлены коллективным возбуждением электронного газа вещества объекта. Электропроводимости в металлах ны (полупроводниках) можно pacсматривать как особый вид плазхарактерной особенностью мы. которой является то, что электроны движутся в решетке из жестко связанных между собой положительных ионов. Если под действием, например, бомбардируюшей частицы, произошло сме-



Рис. 19.4. Распределение по энергиям электронов, прошедших алюминиевую фольгу

шение электронов так, что их локальная плотность увеличилась, то за счет возросших при этом сил отталкивания у электронов появится составляющая скорости, выводящая их из данного объема. Однако в момент восстановления нейтральности в данном объеме скоэта рость не равна нулю, и электроны продолжат свое движение, что приведет в свою очередь к возрастанию положительного заряда и к движению электрона в обратную сторону. Таким образом возникают коллективные колебания в электронной плазме. Совокупность валентных электронов может принимать определенные порции энергии, соответствующие некоторому дискретному уровню возбуждения данного твердого тела. Эти порции энерможно рассматривать как своего рода квазичастигии цы — плазмоны. Время жизни плазмона не превышает 10-16 с. Для каждого металла (полупроводника И диэлектрика) характерна определенная величина энергии плазмона, поэтому потери энергии электронов на BO3плазмонов называют характеристическими буждение или плазменными потерями (рис. 19.4).

Характеристические потери энергии (ХПЭ) электронами при прохождении через некоторые материалы (данные Р. Хейденрайха, 1961 г.) приведены ниже, эВ:

-			
Материал	хпэ	Материал	ХПЭ
Be	19,0	С	7,5
Mg	10,5	Si	17,0
AĪ	15,0	MgO	10,5

Чтобы возбудить плазмон (или плазменное колебание), электрон не обязательно должен войти в образец. Еще при приближении электрона к образцу в последнем возбуждаются длинноволновые колебания, а на близком расстоянии — коротковолновые. Подобным образом возбуждает плазмоны и электрон, покидающий образец.

Таким образом, область взаимодействия размыта, и информация о неоднородностях состава объекта может быть получена только при использовании зонда или диафрагм.

Вторичная электронная эмиссия. Электронную эмиссию под действием электронной бомбардировки характеризуют отношением полного числа электронов, испускаемых поверхностью объекта в единицу времени (т. е. силы тока эмиссии, $i_{\text{эм}}$), к числу первичных электронов, падающих на поверхность в единицу времени (т. е. к току первичного пучка, $i_{\text{п}}$):

$$\Sigma = i_{\scriptscriptstyle \Im M}/i_{\scriptscriptstyle \Pi}.$$

(19.1)

За счет вторичных электронов (включая Оже-электроны) коэффициент электронной эмиссии как на отражение, так и на прострел тонких пленок может в определенном интервале энергий первичных электронов быть больше единицы (рис. 19.5).



Рис. 19.5. Схематическая зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссыи на прострел Σ от энергии первичных электронов

В спектре эмитируемых (испускаемых) электронов (рис. 19.6) можно выделить три области. Область III содержит пик с энергией E₀. Распределение N= =f(E) в этой области относится к упруго рассеянным (или упруго отраженным) электронам и в известной мере связано с распределением по энергиям первичных электронов, которые только в первом приближении можно моноэнергетическими считать

(или монохроматическими). Рядом с пиком E_0 показаны пики (провалы) в распределении N = f(E) на $\Delta E \sim \sim 10 \div 20$ эВ ниже энергии E_0 . Эти разности ΔE равны потерям энергии первичных электронов на образование плазмонов. Область II характеризует неупруго рассеянные первичные электроны, которые теряют энергию в ре-



Рис. 19.6. Энергетический спектр электронов, покидающих мишень (схема для вторичной эмиссии на отражение):

а — области спектра эмитируемых электронов; б — производное по энергии того же спектра

зультате ряда многократных соударений (или ряда одночастичных возбуждений) и поэтому распределяются в самой широкой области энергий.

Область *I* представляет истинно-вторичные электроны. Их энергия составляет несколько электрон-вольт при полуширине распределения около 10 эВ. На фоне непрерывного распределения вторичных электронов наблюдаются небольшие пики при строго определенных для каждого химического элемента значениях энергии. Эти пики относятся к Оже-электронам. Поскольку вторичные электроны (включая Оже-электроны) обладают довольно низкой энергией, эта часть спектра связана с процессами эмиссии от поверхности и от весьма тонкой приповерхностной области объекта.

Проникающая способность быстрых электронов зависит от прохождения первичных электронов через пленку и характеризуется коэффициентом проницаемости, который представляет собой отношение числа упруго и неупруго рассеянных первичных (быстрых) электронов к числу падающих электронов:

$$D = i_{\rm p}/i_{\rm m}$$

Как видно на рис. 19.7, существует некоторая граничная энергия первичных электронов E_{n_0} , при которой наблюдается прохождение электронов, зависящая от при-



Рис. 19.7. Зависимость коэффициента проницаемости от энергии первичных электронов при разной толщине пленки ($L_2 > L_1$)



(19.2)

Рис. 19.8. Экспериментальные данные о проникновении - электронов (отражающсе положение): I - в кристалле кремния (g=111или 220); 2 - в кристалле нержавеющей аустенитной стали (g=111)

роды (плотности) и толщины пленки. Толщину пленки L, соответствующую данному значению E_{π_0} , можно соотнести с длиной пробега электрона (без учета истинной траектории) и назвать эту длину эффективным или экстраполированным пробегом. Вместо толщины удобно взять массу вещества на единицу площади $\rho L_{э\phi}$. Представление о предельных просвечиваемых толщинах в зависимости от энергии электронов оказывается различным для некристаллических тел и для кристаллов. В случае кристаллов благодаря явлению дифракции предельные толщины оказываются гораздо большими.

Данные, представленные на рис. 19.8, показывают, что эффект повышения предельных толщин для вещества из легких атомов больше, чем для вещества из тяжелых атомов. Широко применяют просвечивающие электронные микроскопы и электронографы с ускоряющим напряжением 100—200 кВ. Однако существуют сверхвысоковольтные микроскопы с ускоряющим напряжением 1—3 мэВ.

19.2. Рассеяние электронов

Рассеяние электронов без изменения энергии при прохождении через вещество лежит в основе дифракционного метода анализа атомно-кристаллической структу-

ры и методов просвечивающей электронной микроскопии, включая методы дифракционной электронной микроскопии.

Упругое рассеяние электронов связано с их движением в поле электрического потенциала атомов. Доля упругого рассеяния повышается с увеличением z (рис. 19.9). Элек-



Рис. 19.9. Доля упругого (1) и неупругого (2) рассеяний электронов в зависимости от менделеевского числа z

трический потенциал в некоторой точке атома складывается из положительного потенциала от ядра ze/r и электронной оболочки. отрицательного потенциала OT Для простоты можно принять равномерное распределение заряда электронной оболочки внутри сферы радиуса R (рис. 19.10, a). В таком случае потенциал от отрицательного заряда внутри этой сферы φ_ должен быть меньше, чем потенциал от сосредоточенного положительного заряда ядра (рис. 19.10, б). Это приводит к TOMY, что в данной области нет компенсации положительного потенциала и потенциал атома

$$\varphi_{ar} = (ze/r) - [-\varphi_{-}(r)] > 0.$$
 (19.3)

Компенсация потенциала $\varphi_{ar} = 0$ будет за пределами сферы радиуса *R*, а в более строгом рассмотрении для нейтрального атома будет только в бесконечности. Общее выражение для атомной функции рассеяния любого типа излучения получается через преобразование Фурье распределения материи, рассеивающей данное излучение (рис. 19.11). Если для рентгеновских лучей это было распределение электрического заряда или электронной плотности $\rho(r)$, то для рассеяния электронов это будет распределение электрического потенциала $\varphi(r)$:

$$f_{\rm p}(\overline{K}) = \int_{v_{\rm ar}} \rho_{\rm ar}(r)^{t \, (\overline{K} \, \overline{r}\,)} \, dv_{\rm ar}; \qquad (19.4)$$

$$f_{\vartheta}(\overline{K}) = P \int_{v_{a\tau}} \varphi_{a\tau}(r) e^{i(\overline{K}\,\overline{r}\,)} dv_{a\tau}; \qquad (19.5)$$
$$|\overline{K}| = (4\pi \sin \vartheta/\lambda);$$

$$P=2\pi me/h^2.$$





Рис. 19.10. Представление атома в виде сферического конденсатора:

 $a - pаспределение заряда; <math>\delta - изменение$ потенциала от ядра $\varphi(r)_+$, потенциала от электронной оболочки $\varphi(r)_-$, и результирующего потенциала $\varphi(r)$



Уравнение Пуассона связывает распределение потенциала $\varphi(r)$ с распределением электрических зарядов $\rho_+(r)$ и $\rho_-(r)$:

$$\nabla^2 \varphi(\bar{r}) = -4\pi \,\mathrm{e} \left[\rho_+(r) - \rho_-(r) \right]. \tag{19.6}$$

Распределение $\rho_{-}(r)$ можно получить как Фурье-трансформанту атомной функции рассеяния рентгеновских лучей из выражения (19.4):

$$\rho_{-}(r) = 1/(2\pi)^{3} \int_{v_{\mathrm{R}}} f_{\mathrm{p}}(\overline{K}) \,\mathrm{e}^{-i(\overline{K}\,\overline{r})} \,dv_{\mathrm{R}}. \tag{19.7}$$

Поскольку в выражении (19.6) вместе фигурируют распределения ρ_{-} и ρ_{+} , целесообразно их представить одинаковым образом в форме выражения (19.7). Считая за-
ряд ядра сосредоточенным в точке, можно представить его распределение через δ -функцию: $\rho_+(r) = \delta(r)$, причем $\delta(r) dv_{ar} = z$ Фурье — трансформанта от заряда ядра будет иметь вид

$$f_{+z}(K) = \int \delta(r) e^{i (\overline{K} \, \overline{r})} dv_{a\tau}.$$
(19.8)

Поскольку заряд ядра сосредоточен в точке, f_{+z} не будет зависеть от направления (в электронных единицах $f_{+z}=z$)*. Представим функцию $\delta(r)$ через интеграл Фурье в виде

$$\delta(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{v_K} z \, e^{-i(\overline{K}\,\overline{r}\,)} \, dv_K.$$
(19.9)

Подставим выражения (19.7) и (19.9) в уравнение (19.6):

$$\nabla^2 \varphi(r) = -4\pi e \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{v_K} [z - f_p(K)] e^{-i(\overline{K} \, \overline{r})} dv_K. \quad (19.10)$$

Обращая уравнение (19.5), получим

$$\varphi(r) = \frac{1}{P(2\pi)^3} \int f_{\vartheta}(K) e^{-i(\overline{K}r)} dv_K.$$
(19.11)

Дважды дифференцируя подынтегральное выражение (19.11) по r, получим

$$\nabla^2 \varphi = \frac{1}{P(2\pi)^3} \int -K^2 f_{\mathfrak{d}}(K) \, \mathrm{e}^{-\iota \, (\overline{K} \, \overline{r})} \, dv_K. \tag{19.12}$$

Легко видеть тождественность структуры интегралов в выражениях (19.10) и (19.12) для $\nabla^2 \varphi$; это позволяет записать уравнение, из которого сразу получаются выражения для атомной функции рассеяния электронов:

$$(K^{2}/P)f_{\mathfrak{d}}(K) = 4\pi e \left[z - f_{p}(K)\right]$$
(19.13)

$$f_{\mathfrak{p}}(K) = (4\pi \,\mathrm{e}\, P) \,[z - f_{\mathfrak{p}}(K)]/K^2.$$
 (19.11)

Окончательно

И

$$f_{\mathfrak{p}}(\mathbf{K}) = (me^2/2h^2)[z - f_{\mathfrak{p}}(\sin\vartheta/\lambda)]/(\sin\vartheta/\lambda)^2. \qquad (15.15)$$

Значения $f_{\mathfrak{I}}(K)$ приводятся в таблицах в протонных единицах. Поскольку рассеяние электронов связано с рас-

^{*} В действительности рассеяние рентгеновских лучей на ядре пренебрежимо мало по сравнению с рассеянием на электронах, так как амплитуда рассеяния рентгеновских лучей обратно пропорциональна массе заряженной частицы.

пределением электрического потенциала, сравнительно медленно падающим с удалением от заряда, то амплитуда рассеяния электрона резко зависит от направления. В формуле (19.15), кроме зависимости f_p от sin ϑ/λ , аргумент sin d/l входит во второй степени. Поэтому за единичное рассеяние принимают рассеяние от протона в определенном направлении для $\sin \vartheta / \lambda = 0, 1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}.$ Для перехода от табличного значения fr в протонных единицах к абсолютной величине атомной амплитуды рассеяния надо знать коэффициент перехода, т. е. амплитуду рассеяния электронов протоном, когда $z=1, f_p=0,$ $\sin \vartheta/\lambda = 0.1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$:

$$f_{\mathfrak{s}}^{\text{npor}} = \frac{m \, \mathrm{e}^2}{2h^2} \, 10^{-14} \, \mathrm{cM}^2 = 2,393 \cdot 10^{-8} \, \mathrm{cM};$$

$$f_{\mathfrak{s}}^{\text{ar}} = f_{\mathfrak{s}}^{\text{npor}} f_{\mathfrak{r}} = 2,393 \cdot 10^{-8} f_{\mathfrak{r}}. \tag{19.16}$$

Характер зависимости $f_{\vartheta}(\sin \vartheta/\lambda)$ виден из рис. 19.11. Интенсивность рассеяния пропорциональна f_{ϑ}^2 , следовательно, спад интенсивности с увеличением sin ϑ/λ будет резким, так как в формулу эта величина входит в четвертой степени. В связи с таким характером зависимости в анализе интенсивности рассеяния электронов обычно не учитывают температурный фактор.

Зависимость f_3 от природы атомов z оказывается различной в разных интервалах $\sin \vartheta/\lambda$, поскольку в уравнении (19.15), кроме z, в явном виде имеется f_p , которая является и функцией z, и функцией $\sin \vartheta/\lambda$. Только при больших значениях $\sin \vartheta/\lambda$, когда f_p мало, f_3 пропорционально z; при малых значениях $\sin \vartheta/\lambda$ зависимость менее сильная, что создает несколько более благоприятные условия для обнаружения легких атомов, чем в случае рассеяния рентгеновских лучей.

Последняя важная особенность рассеяния электронов связана с тем, что амплитуды их рассеяния оказываются на три порядка больше амплитуд рассеяния рентгеновских лучей (а интенсивность в 10⁶ раз). С этим связана возможность получения дифракционных картин при очень малых количествах вещества (например, от отдельных частиц или пленок малой толщины).

Задания к гл. 19

19.1. Перечислить явления, приводящие к эмиссии вторичных электронов.

19.2. Указать способ отделения пиков в спектре энергий электронов, относящихся к Оже-электронам, и пиков, связанных с характеристическими потерями.

19.3. Назвать уровень энергии электронов (ускоряющее напряжение), при котором оказываются возможными радиационные повреждения в фольге сплава Fe—Ni. Объяснить причину радиационных повреждений, наблюдаемых при меньших значениях энергии бомбардирующих электронов.

19.4. Сравнить зависимости атомной функции рассеяния быстрых электронов, тепловых нейтронов и рентгеновских лучей: а) от порядкового номера (z) элемента; б) от угла рассеяния или sin ϑ/λ .

Глава 20

просвечивающая электронная микроскопия

Электронный микроскоп используют для изучения деталей микроструктуры объектов, находящихся за пределами разрешающей способности светооптического микроскопа (мельче 0,1 мкм). Лучшие микроскопы просвечивающего типа имеют разрешающую способность до 0,2 нм.

В современных микроскопах можно получить картину дифракции с участка объекта поперечного размера менее 1 мкм. Получение дифракционной картины, соответствующей микроскопическому участку объекта, — электронная микродифракция — является одним из самых важных средств структурного анализа материалов.

Наиболее полное использование возможностей электронного микроскопа достигается при непосредственном изучении структуры металлов, приготовленных в виде тонкой (~0,1 мкм) фольги. При изучении кристаллических объектов дифракция электронов определяет контрасты электронно-микроскопического изображения. В связи с этим становится возможным выявление различных по кристаллической структуре участков объекта, а также нарушений кристаллической структуры (субзерен, дефектов укладки, дислокаций).

В некоторых современных микроскопах имеется возможность получения очень тонкого освещающего пучка электронов (~1-10 нм). Это позволяет изучать структуру и состав объекта от точки к точке в режиме растровой (сканирующей) микроскопии на просвет. Определение элементного (химического) состава объекта в просвечивающих электронных микроскопах возможно или по характеристическим потерям энергии электронов, или по характеристическому рентгеновскому спектру.

20.1. Оптическая схема и принцип действия

Принципиальная оптическая схема электронного микроскопа представлена на рис. 20.1. Устройство для получения пучков быстрых электронов (электронная пушка)



Рис. 20.1. Принципиальная оптическая схема просвечивающего электронного микроскопа:

а — в режиме получения микроскопического изображения; б — в режиме получения дифракционной картины

представляет собой трехэлектродную электростатическую линзу (рис. 20.2).

Раскалениая вольфрамовая нить (источник электронов) имеет высокий отрицательный потенциал и является катодом 1. Средний или так называемый фокусирующий электрод имеет потенциал, отрицательный относительно потенциала катода, поэтому электрическое поле между катодом 1 и фокусирующим электродом 2 действует как собирающая линза. Электрическое поле в области между фокусирующим электродом и анодом 3



Рис. 20.2. Схема работы трехэлектродной электронной пушки (а, б) и ее светооптический аналог (в)

действует как рассеивающая линза. Совместное действие этих линз позволяет получить узкий и интенсивный пучок быстро летящих электронов.

В основе действия электростатической линзы для электронов, так же как и в основе действия стеклянной линзы для световых лучей, лежит явление преломления. Движение электрона, имеющего скорость vo, в однородном электростатическом поле, например в пространстве между пластинами плоского конденсатора (рис. 20.3), происходит по параболе:

$$x = eEy/2mv_0^2$$

Однородное электростатическое поле образует электронную призму, которая имеет применение в электроино-оптических приборах (в частности, электронная призма выполняет роль анализатора электронов по скорости). Фокусирующим действием обладают неоднородные электростатические поля с аксиальной симметрией.

В осветительную систему микроскопа входит также конденсорная линза 4 (рис. 20.1). В качестве конденсорной линзы, а также линз собственно микроскопа (объективной и проекционных) применяют электромагнитные

437

(20.1)

электронные линзы. При движении электрона в однородном магнитном поле происходит изменение его траектории только в том случае, когда он пересекает магнитные силовые линии, т. е. когда электрон имеет компоненту скорости, перпендикулярную направлению магнитных силовых линий v_{nep} . Если электрон попадает в пространство, где существует поле напряженностью H и вектор скорости \vec{v}_0 перпендикулярен \vec{H} , то движение электрона



Рис. 20.3. Движение электрона в электростатическом поле (плоский конденсатор)

будет происходить по окружности радиуса: $R = mv_0/(eH)$ (20.2).

При достаточно малой скорости vo или при достаточно большой напряженности Н, или при достаточной протяженности пространства, где действует поле Н, электрон будет совершать круговое движение. Поле не действует на электрон, движущийся вдоль силовой линии. когда vo параллельна Н. Если первоначальная скорость электронов имела компоненту, параллельную направлению силовых линий поля, т.е. $v_0 = v_{\perp} + v_{\parallel}$, то движение электронов будет происходить по сложной геликоидальной траектории: под действием компоненты v_{\perp} будет происходить круговое движение по окружности радиуса R, а под действием компоненты v i электрон будет перемещаться вдоль силовой линии. На рис. 20.4 показаны траектории электронов в так называемой длинной линзе. Можно легко показать, что однородное поле длинного соленоида будет обладать фокусирующим действием для параксиального пучка монохроматических электронов, т. е. можно показать, что электроны, вышедшие одновременно из точки А в направлениях, прилегающих к данной магнитной силовой линии, также одновременно соберутся в некоторой точке В, расположенной на той

438

же силовой линии (точка *В* является изображением точки *A*). В самом деле, если начальная скорость v_0 электронов одна и та же, то при различиях в углах вылета параксиальных электронов (из точки *A*) компонента скорости v_{\perp} может сильно различаться, но компонента v_{\parallel} будет практически одинакова. В связи с различиями компоненты скорости v_{\perp} будут сильно различаться траектории (радиусы окружности *R*) зависят от



Рис. 20.4. Схема действия электронной магнитной длинной линзы (проекции траекторий электрона при движении в однородном магнитном поле)

 v_{\perp} , однако время возвращения электронов на ту же силовую линию не зависит от R и v_{\perp} , т. е. $\tau = 2\pi R/v_{\perp}$, $R = mv_{\perp}/(eH)$, следовательно, $\tau = 2\pi m/(eH)$ (20.3). Поскольку осевые составляющие скорости v_{\parallel} для всех параксиальных электронов практически одинаковы, то возвращение на исходную силовую линию поля для всех электронов происходит на одном и том же расстоянии от исходной точки A.

Длинная линза неприменима для микроскопа, так как она не дает увеличенного изображения (фокусное расстояние $f = \infty$, масштаб изображения M = 1). Увеличенное изображение можно получить с помощью неоднородного магнитного поля, обладающего аксиальной симметрией.

Аналогом известной в световой оптике «тонкой линзы» в магнитной оптике является так называемая «короткая линза». В случае применения короткой линзы (рис. 20.5) объект (точка A), из которого выходят электроны и его изображение (точка B), где электроны сходятся, располагают вне магнитного поля, т. е. вне линзы (в случае длинной линзы и объект и изображение были внутри поля). Для короткой линзы справедливо известное из геометрической световой оптики соотношение 1/a+1/b=1/f, где a — расстояние линза — объект, b—расстояние линза — изображение, f—главное фокусное расстояние. Увеличение M=b/a или, как и в световой оптике, принимая а $a \approx f$, получим M=b/f.



Рис. 20.5. Короткая магнитная линза (на проекции справа — угол поворота меридиональной плоскости, в которой движется электрон)

Аналогия тонкой линзы в световой оптике и короткой линзы в электронной магнитной оптике этим не ограничивается: короткая линза, так же как и тонкая, существует лишь в теории. Реально в магнитной электронной оптике существует так называемая средняя линза. Она характеризуется тем, что либо объект, либо его изображение находятся в поле линзы. На рис. 20.6 схематически показаны две конструкции электрономагнитных линз: слабая, или длиннофокусная линза, и сильная, или короткофокусная линза. Электромагнитная линза предсоленоид, заключенный в ставляет собой железный панцырь, имеющий так называемый воздушный 38300 внутри соленоида, где и создается сильное магнитное поле определенной конфигурации (рис. 20.6, а). Такую конструкцию имеет также промежуточная линза 5, входящая в проекционную систему микроскопа (см. рис. 20.1). Эти линзы являются слабыми. Объективная линза 6 и главная проекционная линза 7 должны быть короткофокусными, поэтому их снабжают полюсными наконечниками, позволяющими сконцентрировать в небольшой области особенно сильное магнитное поле (рис. 20.6, б). Магнитным полем конденсорной линзы 4 электронный пучок собирается в микроскопе возле объ-



Рис. 20.6. Схемы устройства реальной (средней) магнитной (электромагнитной) лицзы без полюсного наконечника (а) и с полюсным наконечником (б) 1 — панцирь; 2 — воздушный зазор; 3 — магнитные силовые линии; 4 — объект; 5 — изображение; 6 — траектории электронов; 7 — полюсный наконечник

екта 8. Часть электронов, рассеянных при прохождении через объект, проходит через диафрагму 9 (рис. 20.1, а) объективной линзы и дает промежуточное увеличенное изображение предмета в плоскости селекторной диафрагмы 10. Фокусировку осуществляют изменением тока в обмотке объективной линзы.

Объективная линза дает увеличение примерно в 100 раз. Затем это изображение промежуточной линзой 5 (рис. 20.1, а) переносится в плоскость полевой диафрагмы 11 с небольшим увеличением (обычно до 10) и, наконец на экране 12 получается изображение, увеличенное главной проекционной линзой 7. Эта линза дает увеличение примерно в 100 раз. Таким образом, общее увеличение трехлинзового (не считая линз осветительной достигает 100.000. системы) электронного микроскопа применению в проекционной системе двух Благодаря линз, оказывается возможным легко изменять увеличение в очень широких пределах (начиная от светооптических) с соответствующим изменением изображаемого поля предмета и при неизменном размере конечного изо-бражения. Изменение увеличения достигают изменением тока в обмотках линз проекционной системы (промежуточной линзы—непрерывно и сменой диапазона увеличения при изменении тока ступенями в главной проекционной линзе 7).

Электронная микродифракция.

Согласно дифракционной теории, изображение, которое дает объектив микроскопа, является результатом интерференции лучей, испытавших дифракцию на объекте.

Первичное или дифракционное изображение объекта формируется в главной фокальной плоскости объектива. Поскольку в электронном микроскопе используют электронные лучи с длиной волны, меньшей, чем межплоскостные расстояния кристаллической решетки, в главной фокальной плоскости объектива должна возникать дифракционная картина, соответствующая кристаллической структуре объекта.

В главной фокальной плоскости объектива F_{06} на схеме (рис. 20.1) изображена одна система из трех максимумов: A, B и C. Очевидно, что при различии кристаллической структуры или разных ориентировках частиц должны возникать различные системы дифракционных максимумов. Интерференция лучей A, B, C дает в плоскости селекторной диафрагмы 10 промежуточное микроскопическое изображение частиц объекта. С помощью диафрагмы 10 можно ограничить изображаемый участок объекта. Промежуточная линза 5 (рис. 20.1, a) переносит изображение выбранного участка в плоскость полевой диафрагмы 11, а главная проекционная линза 7 дает сильно увеличенное изображение этого участка в плоскости экрана или фотопластинки 12.

Так действуют линзы при обычном микроскопическом исследовании. Однако изменением оптической силы промежуточной линзы можно перенести дифракционную картину объекта A, B, C в плоскость диафрагмы 11. Как видно на рис. 20.1, δ это достигается простым увеличением фокусного расстояния f_1 линзы (т. е. уменьшением силы тока в ее обмотке) до f_2 . Таким образом, предметом для главной проекционной линзы станет дифракционная картина A', B', C' и в плоскости экрана возникнет сильно увеличенное изображение этой картины: A'', B'', C''.

На рис. 20.1, б видно, что в образовании окончательной дифракционной картины A', B', C' и A", B", C" принимают участие лучи, соответствующие тому участку промежуточного изображения, который ограничивается селекторной диафрагмой D_c , т. е. лучи, дифрагированные в том участке объекта, который ограничивается изображением отверстия селекторной диафрагмы в плоскости объекта.

Меняя положение диафрагмы 10 или перемещая объект, можно получать дифракционные картины с разных участков. Размер участка микродифракции определяется физическим размером селекторной диафрагмы и оптической силой линзы 6, т. е. размером изображения селекторной диафрагмы в плоскости объекта. Этот размер равен размеру диафрагмы (обычно $\sim 0,1$ мм), деленному на увеличение объективной линзы (~ 100 раз).

Контраст и формирование изображения

При микроскопической работе апертура объектива ограничивается специальной апертурной диафрагмой 9 (см. рис. 20.1,*a*), которую устанавливают возле задней главной фокальной плоскости объектива. При переходе к наблюдению дифракционной картины эту диафрагму убирают в сторону, так как для обычных объектов исследования в металловедении межплоскостные расстояния слишком малы, а углы дифракции слишком велики и дифрагированные лучи задерживаются апертурной диафрагмой. Обычно апертурный угол объективной линзы равен тысячным долям радиана. Для межплоскостных расстояний около 0,1 нм углы дифракции электронов составляют около сотой доли радиана.

Применение столь малой апертуры при микроскопической работе необходимо из-за сильного влияния аберрации линз для получения максимальной разрешающей способности. Поэтому, хотя схема, приведенная на рис. 20.1, а имеет общее значение, дифракция на кристаллической решетке непосредственно определяет микроскопическое изображение только в микроскопах высокого разрешения или для объектов с достаточно большими межплоскостными расстояниями, но косвенно влияет на контрасты изображения любых кристаллических объектов.

В случае аморфного вещества контраст изображения связан с диффузным рассеянием электронов. Чем толще слой вещества, чем больше рассеивающая способность его атомов (порядковый номер элемента z) или его плотность, тем в большем диапазоне углов происходит рассеяние электронов. Если на пути электронов установлена диафрагма, то, как видно на рис. 20,7, через нее пройдет различное число электронов от различных по толщине или плотности участков. Эти электроны участвуют в формировании изображения. В результате на флюоресцирующем экране (нли на фотографии) изображение толстых и плотных участков объекта будет бо-



Рис. 20.7. Схема образования контраста изображения некристаллического объекта:

1 — объект разной толщины; 2 — апертурная диафрагма

лее темным, чем изображение тонких и менее плотных участков.

Если объект или его отдельные участки имеют кристаллическую структуру, то кроме диффузного рассеяния на контраст изображения будет влиять еще и дифракционное рассеяние. В общем случае углы дифракции превышают апертурный угол объектива, поэтому кристаллические участки в светлопольном изображении при прочих равных условиях кажутся более темными, чем аморфные (рис. 20.8). Если объект состоит из различных по структуре или различно ориентированных кристаллических участков, то в зависимости от ориентации объекта по отношению к электронному пучку или в зависимости от апертуры пучка яркость изображения этих измениться. Такие изменения участков может сильно контраста связаны с тем, что определенные участки объекта попадают в отражающее положение, при этом инлуча нулевого максимума тенсивность существенно уменьшается, а дифрагированный луч задерживается

апертурной днафрагмой. На рис. 20.9 это схематически изображено для кристаллического объекта, состоящего из блоков, несколько разориентированных по отношению друг к другу. В реальных случаях оказывается, что условия отражения электронов могут измениться из-за изгибов фольги или локальных нарушений кристаллической решетки возле дефектов, например возле линий дислокаций.



Рис. 20.8. Электронная микрофотография (a) и электронограмма (б) сплава Fe+16 % (ат.) В (И. В. Еднерал, Г. В. Мартинсон, Ю. А. Скаков)

Изгибы кристаллической фольги приводят к тому, что в некоторых участках будет точно выполняться условие Вульфа—Брэгга и в светлопольном изображении эти участки имеют вид темных полос изгибных экстинкционных * контуров. В случае кристалла переменной толщины (например, у края фольги или на наклонной границе зерен могут наблюдаться полосы, рис. 20.10, связанные с интерференцией электронов—толщинные экстинкционные контуры или интерференционные полосы равной толщины).

Для перехода к темному полю апертурную диафрагму смещают так, чтобы через нее прошел один из дифрагированных лучей, при этом луч нулевого (или центрального) максимума не проходит через диафрагму (рис. 20.11, *a*). Предварительно получая дифракционную картину, можно выбрать определенный дифракционный максимум НКL, в лучах которого при введении апертурной диафрагмы и последующем изменении режима работы промежуточной линзы получается темно-

^{*} Слово «экстинкция» буквально означает потухание, угасание. Явление экстинкции в дифракции электронов обсуждается в гл. 21.

польное изображение (см. рис. 20.9). Однако такой способ получения темнопольного изображения не является лучшим, так как при этом электроны, формирующие микроскопическое изображение, проходят через периферийные области объективной линзы, где особенно сильно проявляются аберрации. Поэтому для перехода к темнопольному изображению наклоняют падающий пу-



Рис. 20.9. Схема образования контраста изображения поликристаллического объекта, состоящего из субзерен разной ориентировки:

1 — объект; 2 — главная плоскость объективной линзы; 3 — апертурная диафрагма; 4 — изображения разной яркости; A и C — рефлексы; B — центральный максимум дифракционной картины; a — изображение в светлом поле, б — темпопольное изображение в рефлексе C

чок так, чтобы через апертурную диафрагму, располагающуюся в обычном положении на оси линзы, прошел нужный дифрагированный пучок; очевидно угол наклона осветительной системы должен быть равен $2\vartheta_{HKL}$ (см. рис. 20.11, б). В современных электронных микроскопах наклон освещающего пучка для перехода к темнопольному изображению осуществляется с помощью отклоняющего поля.

Главной особенностью электронного микроскопа для прямых исследований кристаллических объектов является возможность управления дифракционным контрастом изображения с помощью контролируемого наклона объекта вокруг любой заданной оси. Это осуществляется специальным гониометрическим устройством, обеспечивающим азимутальный поворот объекта вокруг оси, параллельной оптической оси микроскопа на любой угол (до 360°) и наклон вокруг оси, расположенной в плоскости объекта, на угол до 20—40°. В лучших приборах при этом сохраняется высокая разрешающая способность.



Рис. 20.10. Изменение контраста при переходе от светлого поля (*a*) к темному полю в разных рефлексах (*б*, *в*) (полигональная структура аустенита сплава 25H29 после деформации прокаткой с обжатием 25 % и отжига при 850 °С, ось зоны [301], разориентировки соседних субзерен менее 1°) (А. Г. Козлова, Л. М. Утевский)





a

Рис 20.11. Оптические схемы двух способов получения темнопольных изображений:

а — смещение апертурной диафрагмы; б — наклон освещающего пучка

Б

При исследованиях важное значение имеют приспособления для контролируемого воздействия на объект (нагрева, охлаждения, деформации, воздействия газов).

Во всех случаях электронно-оптический (т. е. электронно-микроскопический и электронографический) анализ связан с продолжительным исследованием одного и того же участка объекта: фотографированием микроструктуры в светлом поле и в темном поле в различных рефлексах и при разных ориентировках образца и фотографированием соответствующих электронограмм для определения ориентировки объекта и действующих отражений. Поэтому важное значение имеют устройства для предохранения объекта от отложения продуктов разложения масляных паров.

20.2. Аберрации электронной оптики, разрешающая способность и глубина фокуса просвечивающего электронного микроскопа

Разрешающую способность микроскопа определяют путем измерения минимального расстояния между двумя точками, которые видны раздельно. Изображения точек, расположенных слишком близко, сливаются, поскольку из-за действия аберраций линз и дифракций лучей каждая точка объекта в принципе всегда изображается кружком рассеяния. В качестве тест-объекта для определения разрешающей способности микроскопа «по точкам» можно брать частицы золота (или тяжелого и тугоплавкого сплава Pt-Ir), образующиеся при конденсации из пара на холодной подложке (рис. 20.12, а). Поскольку разрешение в современных электронных микроскопах расстояния близки к межплоскостным расстояниям в кристаллах, в качестве тест-объекта используют различные тонкие кристаллы (рис. 20.12, б). Надо иметь в виду, что в изображении системы плоскостей интерференции разрешение оказывается лучшим, чем в изображении «точечного» объекта. Дело в том, что в процессе дифракции на кристаллической решетке происходит монохроматизация излучения и на качестве изображения не сказываются хроматические аберрации.

Дифракционная ошибка

Согласно теории Аббе изображение возникает в микроскопе как результат интерференции по меньшей мере. двух лучей, дифрагированных на объекте. Если один из

этих лучей проходит в направлении падающего пучка (нулевой максимум), то условие разрешающей способности записывают в виде неравенства $\alpha > \varphi_1$, где α —половина отверстного угла объектива или угловая аперту-



Рис. 20.12. Микрофотографии для определения разрешающей способности микроскопа:

а — частицы сплава Pt—Ir, полученные конденсаци и из пара на коллодиевой подложке; б — кристалл пирофиллита (тонкий образец)

ра; φ_1 —угол, определяющий направление первого дифракционного максимума $\sin \varphi_1 = \lambda/d$ (рис. 20.13).

Из приведенного условия получают известную формулу Аббе, которая связывает предельно малое разрешаемое расстояние δ_{min} с длиной волны λ и числовой апертурой объективной линзы $A = n \sin \alpha$, где n — показатель преломления среды, разделяющей объект и объективную линзу:

$$\delta_{\min} = 0.5\lambda/(n\sin\alpha), \qquad (20.4)$$

где коэффициент, равный 0,5, учитывает косые лучи: на объект падает не параллельный пучок, угол расходимости освещающего пучка задается апертурой осветителя $\alpha_{ocb} \ge \alpha_{ob}$.

Подобный анализ дает зависимость диаметра кружка размытия в изображении точки (или дифракционной ошибки) от величины апертуры объектива. В случае



Рис. 20.13. Условие разрешения элементов периодической или квазипериодической структуры с периодом d:

 $F_{\rm II}, F_{\rm 3}$ — передний и задний фокусы объективной линзы; $F_{\rm III}$ — фокус первой проекционной (или промежуточной) линзы; I-VI — элементы микроструктуры объекта; 0, 1, 2 — соответственно нулевой, первый, второй дифракционные максимумы (точки, если объект освещен параллельным пучком)

просвечивающей электронной микроскопии из-за малос-ти апертуры (~ 10⁻³÷10⁻² рад) эта зависимость приоб-ретает особенно простой вид

$$\delta_{\mathrm{gu}\oplus\mathrm{p}} \approx \lambda/\alpha$$
.

(20.5)

Сферическая аберрация

Она связана с действием широких пучков и не исчезает для точек, находящихся на оси. Величина кружка раз-



Рис. 20.14. Схема проявления сферической аберрации

мытия, обусловленного сферической аберрацией, составляет (20.6)

$$\delta_{cb} = C_{cb} \alpha^3$$
.

Коэффициент сферической аберрации $C_{c\phi}$ всегда больше нуля, т.е. чем дальше от оси луч проходит в линзе, тем ближе к линзе он пересекает ось (рис. 20.14). В связи с этим сферическую аберрацию в электронной оптике исправить нельзя, поэтому следует искать усло-вия, когда Ссф оказывается минимальным. Опыт показал, что этот коэффициент растет с увеличением скороси уменьшается с ти электронов пропорционально V uувеличением напряженности поля линзы пропорционально iw. Эти же факторы определяют фокусное расстояние линзы, т. е. Ссф тем меньше, чем больше оптическая сила (или меньше фокусное расстояние) линзы. Пля объективной линзы, которая является сильной, Ссф около 2 мм (при U≈100 кВ). В таком случае величина угловой апертуры α<10⁻² рад уже дает кружок размытия меньше 1 нм. Поскольку уменьшение апертуры должно вызывать увеличение дифракционной ошибки бдифр, следует искать оптимальное значение апертуры. Можно принять, что раз-решаемое расстояние составляет $\delta > \delta_{дифp} + \delta_{c\phi}$. Минимальное значение этой суммы, учитывая разное направление изменений δ_{дифр} и δ_{сф} при изменении α, будет при $\delta_{\text{ди}\phi p} \approx \delta_{c\phi}$. Отсюда получим оптимальное значение апертурного угла, равное

$$\alpha_{\rm out} = A\lambda^{1/4} C_{\rm cd}^{-1/4}.$$
(20.7)

При ускоряющем напряжении $U \approx 100$ кВ и коэффициенте сферической аберрации $C_{c\phi} = 3$ мм оптимальное значение угловой апертуры должно быть в пределах $10^{-2} - 10^{-3}$ рад. Это обеспечивается апертурной диафрагмой диаметром около 40 мкм. Оценка разрешаемого расстояния по формуле (20.7) дает около 3Å. Такой разрешающей способностью действительно обладают лучшие современные микроскопы, однако это достигается только при устранении влияния астигматизма и предупреждении влияния хроматических аберраций.

Хроматические аберрации

Они обусловлены разбросом скоростей электронов из-за нестабильности высоковольтного питания или потерями скорости электронов при их движении через объект.



Рис. 20.15. Схема проявления хроматической аберрации

Хроматические аберрации делят на продольную и поперечную, или хроматическую разность увеличений [для точек изображения, удаленных от оси (рис. 20.15)] и определяют из выражений

$$\delta'_{xp} = C'_{xp} \alpha \Delta U/U$$

$$\delta''_{xp} = C''_{xp} r \Delta U/U$$

$$(20.8)$$

Для электромагнитных электронных линз существует еще один вид хроматической аберрации, связанный с тем, что изображение поворачивается относительно объекта на угол, зависящий от скорости электронов,

$$\delta_{\rm xp}^{''} = C_{\rm xp}^{''} r_0 \, \Delta U / U \,. \tag{20.9}$$

Системы высоковольтного питания лучших современных микроскопов обеспечивают стабильность ускоряющего напряжения не хуже 0,01 %; колебания за время экспозиции (несколько секунд) не превосходят нескольких вольт, что обеспечивает сохранение разрешающей способности (2—4Å).

Потери энергии электронов при прохождении через объект могут происходить по разным механизмам, описанным в гл. 19. Наиболее существенное влияние имеют характеристические потери энергии. При энергии плазмонов $\Delta E \approx 15 \div 20$ В с увеличением толщины объекта возрастает как доля электронов, потерявших часть энергии на возбуждение плазмонов, так и суммарные потери, обусловленные многократным рассеянием. В случае аморфных объектов разрешающая способность может лимитироваться именно хроматической аберрацией, определяемой через толщину объекта t по формуле $\delta \ge \delta_{xp} \approx (1/10)$ t. Для кристаллических объектов благодаря особому характеру рассеяния такой зависимости нет. Хотя те же процессы неупругого рассеяния происходят и при прохождении электронов через кристаллический объект, контраст в изображении за счет интерференции когерентно рассеянных электронов настолько велик, что вклад неупруго рассеяние при изображениях очень толстых объектов все же сказывается как на контрасте, так и на разрешающей способности.

Астигматизм

Для электромагнитных линз он прявляется в том, что точка объекта в изображении имеет вид штриха. Астигматизм обусловлен отклонением магнитного поля линзы от аксиальной симметрии. Это отклонение может вызываться как неоднородностью материала полюсного наконечника, так и искажениями геометрии при его изготовлении.

Пусть отверстие полюсного наконечника имеет вместо круглой эллиптическую форму. В плоскости I (рис. 20.16, a) отклонение электронов к оси должно быть сильнее по сравнению с действием линзы при правильной (круглой) форме отверстия, а в плоскости II—слабее. Это можно иллюстрировать светооптической аналогией (рис. 20.16, б): к стеклянной линзе с правильной сферической формой поверхности добавлены две цилиндрические линзы—собирательная, усиливающая действие сферической линзы, и рассеивающая, ослабляющая дейст-

вие сферической линзы. В результате положение фокуса растягивается на интервал Δf_{acr} причем на экране изображения точки в крайних положениях будут иметь вид взаимоперпендикулярных полосок. В среднем положении экрана изображение будет иметь вид кружка размытия диаметрм

(20.10)

$$\delta_{
m act} \approx lpha \Delta f_{
m act}$$



Рис. 20.16. Схема возникновения и исправления астигматизма

Нетрудно выяснить требование к точности изготовления полюсного наконечника, обеспечивающей сохранение заданного разрешения. Пусть $\delta_{acr} \leq \delta = 0,3$ нм; при $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$ рад. $\Delta f_{acr} < 3 \cdot 10^{-8}/5 \cdot 10^{-3} \approx 6 \cdot 10^{-5}$ мм, эллиптичность составляет $D_{II} - D_I < 3 \cdot 10^{-5}$ мм. Такая точность (0,03 мкм) недостижима при механической обработке. Надо еще иметь в виду, что даже при идеальной геометрии отверстия неизбежны нарушения симметрии поля вследствие металлургической и магнитной неоднородности материала, связанной, например, с неметаллическими включениями.

Для компенсации влияния указанных нарушений на симметрию в распределении напряженности магнитного поля можно использовать стигматоры — подвижные магнитные массы — полые латунные цилиндры с нанесенным слоем ферромагнитного никеля или электромагнитные катушки, расположенные по кругу (рис. 20.17).

При указанных на схемах рис. 20.17, *а*, *б*, *в* направлениях магнитных силовых линий фокусное расстояние будет уменьшаться в одном диаметральном направлении и увеличиваться в другом (стрелки на рис. 20.17 *г*, *д*, *е*). Как эти направления, так и величина преломляющей силы линзы или дополнительной разности фокусных расстояний (Δf_{cr}) изменяются в зависимости от силы тока в магнитных катушках. Регулирование азимута и амплитуды коррекции могут осуществляться независи-

мо, если токи в катушках первой и второй систем связаны уравнениями:

 $I_1 = I_0 \sin \rho$ и $I_2 = I_0 \cos \rho$.

При этом величина $\Delta f_{cr} \sim \sqrt{I_1^2 + I_2^2} = I_0$ и направление (или азимут) $\varphi_{cr} = \pi/8 - \rho/2$:



Рис. 20.17. Схема действия магнитного стигматора с восемью катушками:

а, 6 — ход магнитных силовых линий для первой и второй систем катушек; s — то же, при одновременном включении; z, ∂ , e — величина и направление векторов магнитной индукции вблизи от оптической оси линзы; ∞ — величина и направление отклонения электрона (по отношению к оси) или дополнительная разность фокусных расстояний в зависимости от азимута для первой (1), второй (2) систем катушек и суммарное их действие (3)

Двухлинзовый конденсатор

Апертура пучка электронов, падающего на объект, также как и апертура освещающего пучка в микроскопе должна соответствовать апертуре объектива (лишь немного превышая последнюю). В световой микроскопии это соответствие имеет прежде всего значение для контраста изображения, в электронной микроскопии в связи с действием аберраций электронных линз ограничение апертуры осветителя важно также для получения наилучшего разрешения. Но надо учесть, что загрязнение





Рис. 20.18. Схема действия двухлинзового конденсора:

1 — кросовер; 2 — короткофокусный (первый) конденсор; 3 — слабый или длиннофокусный (второй) конденсор; 4 — плоскость объекта

Рис. 20.19. Схема к оценке глубины фокуса просвечивающего электронного микроскопа

поверхности объекта, а также его повреждения (изменение структуры) происходят в ходе работы именно в той области, которая бомбардируется электронами. Поэтому очень важно ограничить освещаемую область объекта. Целесообразно освещать только тот участок объекта, который соответствует полю зрения на экране (или на негативе). Размер этого поля при обычном размере экрана (около 10 см в поперечнике) и используемых увеличениях порядка нескольких десятков тысяч)* состав-

^{*} Имея в виду применение мелкозернистых фотоэмульсий, можно фотографировать при увеличениях, в несколько раз меньших полезного увеличения. Это дает возможность использовать экспозиции (порядка секунд), а при последующем изготовлении отпечатков с

ляет 1—2 мкм в поперечнике. Такой размер освещающе́го пучка для обычных термокатодов можно получить с помощью короткофокусного конденсора, но при этом апертура (угол раскрытия) пучка окажется довольно значительным. В современных микроскопах в осветительную систему включают еще одну конденсорную линзу (вторую). Действием этой линзы изображение источника электронов (кроссовера, т. е. самого узкого сечения пучка, формируемого электронной пушкой), сфокусированное сильной (первой) конденсорной линзой переносится в плоскость объекта. Как видно на схеме (рис. 20.18), при этом получается почти параллельный пучок.

Глубина фокуса

Глубина поля изображения, или вертикальное разрешение—расстояние между точками объекта и плоскостью идеальной фокусировки, для которых размер кружка размытия остается в пределах разрешающей способности.

При увеличениях около 100 000 глубина фокуса электронного микроскопа остается на порядок более высокой, чем при предельных увеличениях светового микроскопа. Это обстоятельство имеет важное значение в практике микроскопического исследования.

Если глубина фокуса ~1 мкм, то все точки объектов просвечивающего микроскопа, обычно имеющих толщину ~0,1 мкм, фокусируются. Более того, получается четкое изображение таких рельефных объектов, как реплики с поверхности излома. Большой глубиной фокуса объясняется известная конструктивная особенность фотокамеры электронного микроскопа: флюоресцирующий экран, на котором проводится фокусировка изображения, расположен примерно на 1 см выше плоскости фотопластинки, регистрирующей изображение.

Связь между апертурой объективной линзы и глубиной фокуса видна на рис. 20.19. В пространстве изображения величина у представляет глубину фокуса, если $2x=2\beta y \leqslant \delta M$, где M—увеличение объективной линзы; δ — разрешаемое расстояние; δM — кружок размытия

увеличением полностью реализовать разрешающую способность прибора (или данной фотография) и получить изображение большого поля.

точки в пространстве изображения. Поскольку $\beta = \alpha/M$, $y = \delta M/(2\beta) = \delta M^2/(2\alpha)$. В пространстве объекта глубина фокуса (вертикальное разрешение) составит $y' = = \delta M/(2\alpha)$ (20.11).

Если принять разрешаемое расстояние микроскопа (боковое разрешение) $\delta \approx 10^{-7}$ мм, увеличение объективной линзы $M \approx 100$ и апертуру объектива $\alpha \approx 10^{-3}$ рад, то $y' = 10^{-2}$ мм.

20.3. Объекты исследования. Изображения кристаллов

Для твердых веществ на основе химических элементов средних периодов таблицы Менделеева (в частности, для сплавов на основе Fe и Cu) и ускоряющего напряжения 100—120 кВ толщина объекта около 0,2—0,4 мкм. Среди объектов исследования в просвечивающем микроскопе можно выделить следующие группы.

1. Высокодисперсные порошки, осажденные на пленку-подложку после специальной операции диспергирования, разрушающей агломераты частиц или предупреждающей их возникновение. В качестве пленки-подложки используют тонкие пленки С, полученные конденсацией из пара, или коллодиевые пленки, полученные при растекании капли раствора (1-2%) коллодия в амилацетате по поверхности воды.

2. Окисная пленка — фольга, пленки металлов и других веществ, получаемые из пара или другими способами, если их толщина достаточно мала.

3. Тонкие пленки, получаемые из массивных объектов путем химического утонения (растворения), электролитической полировки или бомбардировки ионами. Метод тонкой фольги в настоящее время является главным методом электронно-микроскопического анализа с высокой разрешающей способностью.

4. Реплики, т. е. тонкие пленки, воспроизводящие рельеф поверхности изучаемого объекта.

Метод реплик может с успехом применяться при изучении гетерогенных состояний. С помощью специального травления шлифа создается рельеф выступающих (т. е. не растворяющихся при травлении шлифа) частиц (рис. 20.20). Материал реплики в простейшем способе препарирования (коллодий) наносится в виде раствора коллодия в амилацетате. Углеродные реплики обладают лучшими качествами: прочностью, стойкостью в отношении воздействий электронного пучка, точностью воспроизведения рельефа. Углеродные реплики готовят распылением угольных электродов в вольтовой дуге под колпаком вакуумной установки. Условия фазового электронографического анализа частиц в случае применения





Рис. 20.20. Реплика с извлечением (Л. М. Утевский):

a — образец после полировки; b — образец после травления; a — поверхность образца, покрытая пленкой-отпечатком; z — пленка, несущая на себе частицы второй фазы, не растворяющиеся при травлении образца и при отделении отпечатка; ∂ — электронная микрофотография сплава на основе Ni (×10 000)

реплики с извлечением (т. е. с фиксацией частиц второй фазы) лучше, чем в случае использования фольг, получаемых утонением массивного образца. Это связано с тем, что материал реплики, выполняющей здесь функции пленки-подложки, не имеет кристаллической структуры и мало рассеивает электроны.

Контраст в изображении кристаллических объектов

Этот контраст имеет дифракционную природу и может быть амплитудным и фазовым, или интерференционным.

Амплитудный контраст в изображении кристаллов связан с тем, что разные кристаллы или разные области одного кристалла (зерна) находятся в разных положениях по отношению к падающему пучку электронов; в соответствии с этим амплитуда дифрагированного пучка оказывается различной. Если для формирования изображения используют только прямой или только один дифрагированный луч, то яркость изображения будет

определяться именно интенсивностью или значением квадрата амплитуды дифрагированного пучка. Пренебрегая эффектами поглощения электронов, для интенсивности прямого пучка, Іпр, формирующего светопольное изображение, можно записать выражение

 $I_{\pi\pi} = I_0 - I_{\pi}$

(20.12a)

где I_о —интенсивность падающего на объект пучка, *I*_л — интенсивность дифрагированного пучка (рис.



Рис. 20.21. Два типа электронно-микроскопического дифракционного контраста в изображении кристал-лического объекта:

а — через апертуру объектива про-ходит один прямой пучок (другие пучки, дифрагированные решеткой, задерживаются апертурной диаф-рагмой); б — через апертуру проходят два пучка, дифрагированных решеткой (изображение плоскостей интерференции)

20.21, а). Таким образом, распределение яркости в электронно-микроскопическом изображении объекта в светлом поле задается распределением интенсивности электронов, покидающих нижнюю поверхность объекта в направлении прямого пучка. Распределение яркости изображения объекта в темном поле задается распределением интенсивности или числа электронов, покидающих нижнюю поверхность объекта в направлении выбранного дифрагированного пучка

$$I_{\rm m} = I_{\rm o} - I_{\rm mp}. \tag{20.126}$$

Выявление различно ориентированных кристаллитов или субзерен внутри отдельных кристаллитов (см. рис. 20.10) или различающихся по кристаллической структуре частиц в гетерогенных сплавах (рис. 20.22) — наиболее простые для понимания применения амплитудного контраста,

Амплитудный контраст составляет основу современной дифракционной электронной микроскопии, позволяя визуализировать многообразные нарушения правильной кристаллической структуры, определять их природу и получать количественные характеристики (вектор Бюргерса и тип дислокаций, тип дефектов упаковки и т. д.). Сле-



дует, однако, иметь в виду, что условия создания амплитудного контраста в ряде случаев существенно ограничивают использование разрешающей способности современных электронных микроскопов просвечивающего типа. Например, область контраста в изображении дислокаций (ширина изображения дислокационной линии) составляет примерно 100 Å, следовательно, нельзя заметить расщепления дислокаций или частицы выделений вторичных фаз на дислокациях, пока их размер не станет более 100 Å.

Фазовый, или интерференционный контраст в изображении кристаллов создается в результате интерференции пучков, дифрагированных на кристаллической решетке (см. рис. 20.21, б). Если интерферируют пучок, рассеянный кристаллом в прямом направлении, и один из дифрагированных пучков, то в изображении возникает система полос, соответствующих одной системе плоскостей интерференции с межплоскостным расстоянием



Рис. 20.23. Структура упорядочивающегося сплава Ni₄Mo:

а — обычное темнопольное изображение (видна антифазная граница доменов); б — прямое изображение решетки того же места образца (стрелками показана область локального изменения состава) (Г. Томас)

d_{HKL}. Фазовый контраст с изображением элементов кристаллической решетки используют как для изучения несовершенств кристаллической структуры: дислокаций, границ блоков (зереп), неоднородностей, возникающих при распаде твердых растворов (зон Гинье — Престона, модулированных структур), так и для определения кристаллической структуры. Пример применения электрон-

ного микроскопа для изучения атомно-кристаллической структуры сплава дан на рис. 20.23.

Как известно, кристаллические структуры металлов и многих металлических фаз сравнительно просты, но именно по этой причине они характеризуются рядом межилоскостных расстояний, среди которых максимальные значения *d_{HKL}* составляют всего 2—4 Å. Это находится на пределе возможного разрешения самых лучших просвечивающих микроскопов.

В практике металлофизических исследований часто встречается случай интерференционного контраста, связанный с интерференцией лучей, претерпевших дифракцию на двух разных кристаллах при близких межплоскостных расстояниях или на кристаллах одного и того же вещества, но слегка разориентированных. На рис. 20.24 показаны схемы расположения кристаллов (зерен, слоев), схематический вид дифракционных картин каждого кристалла (рис. 20.24, а, б) и суммарная картина (рис. 20.24, в). Апертурная диафрагма объективной линзы в центральном положении (для светлопольного изображения) не пропускает лучи, дифрагированные каждым из кристаллов в отдельности, но пропускает дважды дифрагированные (рис. 20.24, в). В случае слегка разориентированных кристаллов (рис. 20.25, б) расстояние между интерференционными полосами D_m электронно-микроскопическом изображении связано с межплоскостным расстоянием d_{HKL} и углом разориентировки є простым выражением $D_m = d_{HKL}/\epsilon$. (20.13).

Круг на электронограмме с крестиком обозначает положение апертурной диафрагмы объектива и оптической оси; на микрофотографии (рис. 20.25, б), кроме полос муара (период $D_m = 1,3$ нм), разрешаются плоскость интерференции (200) с периодом 2,0 Å. В кружке на микрофотографии можно видеть изображение дислокации в одной из пленок и в картине Муара, связанной с дислокацией (по данным Т. Komoda, 1966 г.). В случае параллельного расположения кристаллов с мало различающимися межплоскостными расстояниями для действующих отражений d_A и d_B расстояние между интерференционными полосами D_m определяется из выражения*

$$D_m = d_A d_B / (d_B - d_A).$$
 (20.136)

^{*} Вывод этого выражения предлагается сделать самостоятельно.



Рис. 20.24. Схемы к объяснению картин двойной дифракции и картин муара





Рис. 20.25. Примеры картин муара: *a* — электронограмма; *б* — микрофотография от наложенных друг на друга двух пленок золота с общей ориентацией (001), но развернутых по отношению друг к другу на 10° вокруг [001]; *в* — интерференционные полосы муара в изображении частицы фазы Fe₃Al, изоморфной матрицы, в сплаве на основе Fe, действующее отражение *g*-110, (220 для частицы)

20.4. Особенности дифракционных картин, получаемых в просвечивающем электронном микроскопе, и определение дифракционных условий изображения кристаллов

Дифракция быстрых электронов от очень малых участков объекта в просвечивающем электронном микроскопе имеет ряд существенных особенностей по сравнению с дифракцией, которую изучают в обычных электроногра-

Рис. 20.26. Формирование промежуточного изображения и эффект сферической аберрации объективной линзы:

1 — направление падающего пучка; 2 селекторная диафрагма (диафрагма промежуточной линзы); 3 — изображение селекторной диафрагмы в плоскости объекта и область микродифракции; А — образец; Б — объективная линза; B₀ — главная фокальная плоскость объектива для параксиальных электронов; В с — то же, для

электронов, движущихся под углом α ; Γ — плоскость диафрагмы промежуточной линзы





Рис. 20.27. Расположение плоскости обратной решетки по отношению к падающему пучку:

a — симметричное; b — несимметричное; b — схема определения отклонения оси зоны [uvw] от направления падающего пучка (e ось пучка)

фах. Во-первых, малые объемы многих реальных кристаллических объектов имеют весьма совершенное строение, тогда как в обычных электронографах исследуют поликристаллические объекты или крупные кристаллы, которые редко имеют достаточно совершенное строение, необходимое для проявления характерных дифракционных эффектов (многократной дифракции и эффектов ди-

30-119

намического рассеяния, картин Кикучи-линий, эффектов аномального рассеяния, связанных с различными дефектами типа замещений или типа смещений). Во-вторых, электронная микродифракция является составной частью комплексного электронно-микроскопического исследования, в котором электронограммы дают исходную информацию, необходимую для истолкования контраста электронно-микроскопического изображения наоборот, И, когда выявляемые в электронно-микроскопическом изображении детали структуры могут служить ДЛЯ однозначной трактовки дифракционных эффектов. Наконец, существенные особенности дифракционной картины И дифракционного контраста возникают в высоковольтных электронных микроскопах; эти особенности обсуждаются в гл. 21.

Размер области микродифракции

При слишком малом размере селекторной диафрагмы возникает несоответствие между областью объекта, где изображается селекторная диафрагма, и областью объекта, от которой фактически получается дифракционная картина. Это несоответствие может быть следствием неточной фокусировки. Однако существует и принципиальное ограничение, связанное со сферической аберрацией объективной линзы. Как видно на схеме (рис. 20,26), сферическая аберрация вызывает смещение изображения селекторной диафрагмы. Из-за сферической аберрации электроны, покидающие объект в разных направлениях и формирующие разные рефлексы возле главной фокальной плоскости, относятся к разным участкам объекта. Величину смещений определяют как эффект сферической аберрации для дифрагированных лучей, т. е. для углов $\alpha \approx \lambda/d_{HKL}$ (по закону Вульфа — Брэгга) y ==Ссфа³ (Ссф ≈ 2 мм). В микроскопе с ускоряющим напряжением 100 кВ смещения для отражений второго и третьего порядков достигают нескольких десятых долей микрометра, поэтому обычно получают картины дифракции от области около 1 мкм в поперечнике. Существенное уменьшение размера области дифракции достигается в высоковольтной электронной микроскопии, а также при ограничении размера освещенной области объекта системой осветителя с использованием сходящегося пучка электронов (см. ниже п. 21.4).

Использование точечных электронограмм

Результат дифракции в микрообъемах чаще всего представляет собой точечную картину от монокристалла (см. п. 11.2) или наложение картин дифракции от включения кристаллической фазы и окружающей ее матрицы, если объектом исследования является гетерогенная высокодисперсная структура. При дифракции с очень ограниченных участков тонких кристаллов в просвечивающем электронном микроскопе электронограммы могут содержать малое число рефлексов при резких различиях их интенсивности. Эта особенность реальных микроэлектронограмм обусловлена не только субструктурой объекта и малостью области дифракции, но и созпательно выбранной оптимальной геометрией съемки: близостью ориентировки кристалла к условию Вульфа — Брэгга для определенных семейств плоскостей (рис. 20.27, б). При таком положении образца оказывается наилучшим контраст микроскопического изображения определенных деталей его структуры.

В некоторых случаях оказывается выгодной для проведения анализа такая ориентировка объекта, когда в близком к вульф — брэгговскому положению оказываются узлы, расположенные вдоль одного направления обратной решетки с векторами дифракции кратными $\overline{g}_{HKL}(n\overline{g})$, например, 220, 440, 660. Такой ряд рефлексов, связанных с дифракцией для одной системы атомных плоскостей, называют систематическим.

Для выявлений симметрии расположения рефлексов, лишних рефлексов и для облегчения индицирования оказывается полезной некоторая достройка электронограммы, реконструирующая плоское сечение обратной решетки (ОР) кристалла. Подобные электронограммы без достройки получаются от мозаичных кристаллов в условиях так называемой симметричной съемки, когда пучок электронов направлен строго вдоль оси зоны (нормали к плоскости ОР (рис. 20.27, *a*).

Анализ электронограммы микродифракции преследует следующие цели: а) выявление кристаллической структуры объекта или идентификацию фаз; б) определение кристаллографической ориентировки объекта, т. е. индексов оси зоны, параллельной направлению падающего пучка (оси прибора); в) нахождение ориентационного соотношения включений и матрицы в случае гетерогенного объекта; г) определение действующего отражения (индексов сильного отражения, задающего дифракционный контраст микроскопического изображения); д) выявление кристаллографических характеристик элементов микроструктуры (индексы плоскостей и направлений).





Рис. 20.28. Устранение 180°-ной неопределенности:

a — схема влияния кривизны сферы отражения на вид электронограммы (k_0 — направление падающего пучка; Z_1 и Z_2 — оси зон с близкими индексами; $\overline{g_1}$ и $\overline{g_2}$ — раднус-векторы, принадлежащие соответственно зонам 1 и 2. Пуиктиром обозначены пересечения плоскости рисунка с плоскими сечениями обратной решетки 1 и 2); δ — электронограмма фольги алюминия, содержащая рефлексы от двух зон; δ — схема расположения рефлексов (крестиком обозначены рефлексы второй зоны)

Все эти задачи решают в результате индицирования электронограммы.

Индицирование всей точечной картины от монокристалла в случае известной кристаллической структуры легко выполняется после определения индексов двух отражений $H_1K_1L_1$ и $H_2K_2L_2$ с произвольными (непараллельными) векторами дифракций. Определение индексов этих отражений проводят сопоставлением измеренных и известных (рассчитанных) межплоскостных расстояний d_{HKL} , а также измеренного и рассчитанного угла между соответствующими векторами g_{HKL} .
Условие зональности Hu+Kv+Lw=0 для $H_1K_1L_1$ и $H_2K_2L_2$ сразу дает индексы оси зоны [uvw], а два направления, проведенные через след прямого пучка (узел 000) и известные два узла $H_1K_1L_1$ и $H_2K_2L_2$, взятые в качестве координатных осей, позволяют проиндицировать все остальные точки дифракционной картины (как узлы плоского сечения OP). За направление оси зоны [uvw]обычно принимают направление, встречное падающему пучку (антипараллельное), система координат при этом правовинтовая. Это отвечает определению оси зоны как произведения векторов OP $[\overline{g_1} \times \overline{g_2}]$, причем за $\overline{g_2}$ принимают вектор, повернутый относительно $\overline{g_1}$ против часовой стрелки (электронограмму-фотопластинку рассматривают со стороны эмульсии).

Индицирование может оказаться неправильным, если ось зоны отражающих плоскостей не является осью симметрии четного порядка в кристаллической решетке. Дело в том, что ОР всегда имеет центр инверсии и поэтому любое ее сечение, включающее узел 000, имеет ось симметрии четного порядка. Поэтому в тех случаях, когда найденная в описанном выше предварительном анализе ось зоны не является осью симметрии второго или четвертого порядка, требуется дополнительная информация для устранения этой, так называемой 180°-ной неопределенности. В принципе устранение неопределенности требует рассмотрения пространственного расположения узлов ОР и согласованного индицирования двух разных сечений ОР кристалла. Однако часто оказывается, что вследствие кривизны сферы отражения электронона грамме присутствуют рефлексы от других зон (рис. 20.28). Для проверки индицирования выбирают наиболее рефлексов сильный рефлекс второй зоны g_2 и один из g₁ первой зоны так, чтобы векторы g₁ и g₂ имели противоположные направления. Условие правильного индицирования состоит в том, чтобы углы между направлениями $\overline{z_1}$ и $\overline{g_2}$ и между направлениями $\overline{z_2}$ и $\overline{g_1}$ были одновременно меньше 90°, т. е. скалярные произведения $\overline{g_1z_2} > 0$ и $g_2z_1 > 0$ (20.14).

Появление рефлексов от разных зон можно интерпретировать как пересечение сферы отражения с некоординатными плоскостями ОР. Эти рефлексы вероятнее всего получить на периферии электронограммы. При анализе таких электронограмм следует иметь в виду, что расположение узлов в параллельных сетках ОР повторяется, но сами сетки могут быть сдвинуты по отношению к началу координат (для решеток с базисом, т. е. непримитивных).

Уточнение ориентировки кристалла точечным по электронограммам имеет в основе сравнение интенсивности рефлексов. При симметричном расположении кристаллов, когда пучок электронов идет вдоль оси зоны. сфера отражения только касается соответствующей плоскости ОР в точке 000 (см. рис. 20.27, a). При этом интенсивность рефлексов монотонно убывает с их удалением от следа прямого пучка (точки 000). В случае любого другого направления прямого пучка сфера отражения должна пересекаться с данной плоскостью ОР. При этом рефлексы, соответствующие узлам ОР, близким к линии пересечения сферы отражения и данной плоскости ОР, будут иметь наибольшую яркость. Если эта плоскость густо населена узлами и угол отклонения падающего пучка от направления оси зоны не слишком велик, то сильные рефлексы очерчивают окружность, которая обязательно включает узел 000. Как легко увидеть на рис. 20.27, б, положение центра этой окружности позволяет определить искомый угол между направлением падающего пучка (осью прибора) и осью зоны. Угловой масштаб данной дифракционной картины легко определить, зная угол Вульфа — Брэгга 🗞 для одного ИЗ анализируемых рефлексов с радиусом — вектором R_i

 $M=2\vartheta_i/R_i.$

Таким образом, задача сводится к определению положения центра окружности P' на электронограмме. Для этого достаточно знать положение трех точек на окружности; кроме точки 000 выбирают два сильных рефлекса $H_1K_1L_1$ и $H_2K_2L_2$. Центр окружности находят как точку пересечения перпендикуляров, восстановленных к середине радиус — векторов R_1 и R_2 (рис. 20.27, 6). Для лучшей точности важно, чтобы угол между $\overline{R_1}$ и $\overline{R_2}$ был близким к прямому. Погрешность метода может достигать $\pm 2^\circ$.

Картины дифракции от двойникованных кристаллов

Положение двойниковых рефлексов в общем случае связано с положением матричных рефлексов простым пра-

вилом, вытекающим из определения двойникования, как операции симметрии: узел двойника (H'K'L') должен лежать на линии, проходящей через матричный рефлекс (HKL), перпендикулярно к так называемой оси двойшикования — нормали к плоскости двойникования

$$[HKL]^* + [H' K' L']^* = n [pqr]^*$$
(20.15a)

или вдоль нормали к плоскости двойникования, проведенной через рефлекс (*HKL*)

$$[H'K'L']^* = \left[\overline{H}\,\overline{K}\,\overline{L}\right]^* + n\left[pqr\right]^* \tag{20.156}$$

Справедливость соотношений (20.15) следует из схем рис. 20.29. На электронной микрофотографии фольги (рис. 20.30, *a*) можно видеть следы плоскости двойнико-



Рис. 20.29. Схема расположения узлов матрицы (*HKL*) и двойника (*H'K'L'*) в обратном пространстве:

а — ось двойникования — ось симметрии 2-го порядка; б — связь индексов оси двойникования [pqr]* и раднус-векторов отражений от матрицы [HKL] и от двойника [H'K'L']*

вания. Если эта плоскость находится в отражающем положении, то ось двойникования легко выявить на электронограмме. Для этого с учетом угла поворота дифракционной картины по отношению к микрофотографии следует перенести направление следа и нормали к следу электронограммы. В зависимости от присутствия рефлексов HKL или \overline{HKL} надо воспользоваться условнем (20.15, *a*) или (20.15, *б*).

Из уравнений (20.15) следует, что $H' = H \pm np; \quad K' = K \pm nq; \quad L' = L \pm nr.$ (20.16)

Для кристаллов ортогональных сигоний

$$n = \frac{2 \left(pH/a^2 + qK/b^2 + rL/c^2 \right)}{(p/a)^2 + (q/b)^2 + (r/c)^2} .$$
(20.17)





Рис. 20.30. Электронная микрофотография (а): электронограмма микродифракции (б) участка кристалла мартенсита в хромоннкелевой стали (на схеме выделены сетки рефлексов матричного кристалла и двойникованной части кристалла, крестиками отмечены экстра-рефлексы, вызванные двойной дифракцией, показана ось двойниковая [112]*)

Случай, когда ось двойникования не лежит в плоскости электронограммы (плоскость двойникования не находится в отражающем положении), является более сложным для анализа. В этом случае полезно построить модель обратной решетки, содержащую узлы, образовавшиеся в результате двойникования. Для г.ц.к. решетки при плоскости двойникования (*pqr*) типа (111) узлы от двойника располагаются вдоль направлений [111]*, проходящих через матрицы; они находятся на расстоянии 1/3 периода от узлов матрицы.

Чтобы найти узлы обратной решетки, которые в результате двойникования кристалла порождают двойниковые рефлексы, целесообразно изменить систему координат в кристалле так, чтобы третью ось взять по нормали к плоскости двойникования. В случае плоскости двойникования (111) в обратном пространстве третью координату определяют по формуле $L_0 = H + K + L$. Двойникование не действует на узлы, для которых H + K + Lкратно трем ($L_0 = \pm 3N$). Таким образом, узлы решетки, связанные друг с другом операцией двойникования, должны иметь координаты $L_0 \neq 3N$.

Следует учесть, что, например, при ориентировке г.ц.к. матрицы типа [001] двойникование в 3 раза уменьшает расстояние между узловыми плоскостями обратной решетки, параллельными (001)*. Поэтому самый небольшой изгиб кристалла может вызвать появление рефлексов от узлов плоскостей, соседних с нулевой плоскостью обратной решетки.

Двойная дифракция

Осложняющим обстоятельством при анализе некоторых кристаллов и гетерогенных объектов может быть появле-(экстра рефлексов) ние дополнительных рефлексов вследствие двойной дифракции. Луч НКL, диафрагированный в одной части кристалла, может действовать как первичный луч для нижележащей части кристалла, что приводит практически к наложению двух одинаковых, но вектор *д*нкL дифракционных картин смещенных на (рис. 20.24). В случаях г.ц.к. и о.ц.к. структур металлических кристаллов двойная дифракция от монокристальной области не приводит к появлению лишних рефлексов; происходит лишь перераспределение интенсивности дифрагированных лучей, нивелировка яркости И **Других** особенностей точечных рефлексов и связанных с ними эффектов диффузного рассеяния. Пятна двойной дифракции часто встречаются на электронограммах двойникованных кристаллов, кристаллов с выделениями второй фазы и на электронограммах таких кристаллов, как кристаллы с алмазной структурой и кристаллы с г. ц. к. структурой. В последних случаях в результате двойной дифракции появляются рефлексы с запрещенными индексами, например, (200) для структуры типа алмаза. Если луч, соответствующий узлу Н₁K₁L₁, действует как первичный в отношении узла $H_2K_2L_2$, то индексы пятна двойной дифракции составляют $H_3 = H_1 + H_2$; $K_3 = K_1 + K_3 = K_1 + K_2 + K_3 = K_1 + K_3 = K_1 + K_3 = K_1 + K_2 + K_3 = K_1 + K_2 + K_2 + K_3 = K_1 + K_2 + K_3 = K_1 + K_3 = K_3 + K_1 + K_2 + K_3 = K_1 + K_3 + K_2 + K_3 +$ $+K_2$; $L_3 = L_1 + L_2$ (20.18).

В микроскопическом изображении из-за двойной дифракции могут возникать сложные интерференционные эффекты, например, картины муара (см. рис. 20.25).

Линии Кикучи и их использование

При достаточно совершенной кристаллической структуре объекта на электронограмме будут присутствовать не только точки (результат упругого рассеяния и дифракции электронов от точечного источника), но и дополнительная сложная картина светлых и темных полс (результат дифракции электронов пучка, претерпевших неупругое рассеяние в объеме объекта при малых потерях энергии. Интенсивность рассеяния электронов максимальна в направлении падающего пучка и с увеличением угла рассеяния α резко уменьшается. Пусть где-то внутри кристалла находится источник диффузно рассеянных электронов. В направлении а1 и а2 рассеянные электроны встречают плоскости НКL кристалла, от которых отражаются в соответствии с законом Вульфа-Брегга. В связи с тем, что интенсивность диффузно рассеянных электронов, в направлении α1 меньше, чем в направлении α_2 (поскольку $\alpha_1 < \alpha_2$), интенсивность отра-женных лучей $\Delta I_2 > \Delta I_1$. Следовательно, добавление к интенсивности фона $(+\Delta I_2)$ в направлении α_1 больше, чем убыль интенсивности $-\Delta I_1$, и, наоборот, убыль интенсивности — ΔI_2 в направлении α_2 больше, чем добавление $+\Delta I_1$. В итоге в определенных направлениях должна возникать избыточная интенсивность фона, а в других недостаток интенсивности (рис. 20.31). Эти направления соответствуют образующим конусов, осью которых является нормаль к отражающим плоскостям HKL и \overline{HKL} . и угол при вершине равен (180°-20°). Геометрия лифракции электронов, источник которых располагается внутри самого кристалла, та же, что и геометрия псевдо-Косселя для дифракции рентгеновских лучей (см. гл. 9). В связи с малостью углов в пересечения конусов с плоскостью экрана или фотопластинки в случае дифракции быстрых электронов картина имеет вид прямых линий (вместо гипербол при рептгеновской дифракции). Картины линий Кикучи очень чувствительны к изменению ориентировки кристалла. Как видно на рис. 20.31, б, след отражающей плоскости точно проектируется посередине расстояния между соответствующими темной и светлой линиями Кикучи и представляет собой гномоническую

проекцию отражающих плоскостей (hkl), (hkl). Расстояние между линиями Кикучи в угловом масштабе соответствует углу 2 ϑ , а в линейном определяется выражением

 $l = 2\vartheta L = n\lambda/d_{HKL} = c/d_{HKL} = \left[\bar{g}_{HKL}\right]c, \qquad (20.19)$

где L — эффективное расстояние объект — экран, с — электронографическая постоянная.



Рис. 20.31. Схемы к объяснению линий Кикучи:

а — направление убыли (—) и добавки (+) интенсивности фона вследствие дифракции электронов, претерпевших рассеяние в объеме толстого кристалла; б — конус направлений недостаточной (— ΔI) и избыточной (+ ΔI) интенсивностей; A — кристалл; B — падающий пучок; B — отражающие плоскости $\overline{n} \ HKL$ и $\overline{n} \ HK\overline{L}$ — нормали к отражающим плоскостям; ϑ_0 — угол Вульфа-Брэгга; α_1 и α_2 — направления, в которых рассеянные лучи встречают плоскости (hkl) и (hkl) под углом скольжения ϑ_0 ; B' — след отражающих плоскостей на электронограмме; KC и KT — линии пересечения соответственно конусов избытка и недостатка интенсивности с плоскостью экрана или фотопластинки

В положении кристалла, близком к симметричному, линии Кикучи располагаются между центральным пятном и соответствующими точечными рефлексами и сравнительно слабо выделяются. В точном вульф-брэгговском положении для некоторого рефлекса *HKL* светлая линия Кикучи *HKL* проходит точно через рефлекс *HKL* (рис. 20.32).

Это позволяет легко найти положение кристалла, соответствующее закону Вульфа—Брэгга для заданиой плоскости. Отклонение от вульф—брэгговского положения (вектор s) наиболее точно устанавливают по положению линии Кикучи на электронограмме. Вектор отклонения от вульф—брэгговского положения проводят от узла обратной решетки до пересечения с поверхностью сферы отражения в направлении, параллельном (или антипараллельном) падающему пучку. Положительному знаку вектора s соответствует угол скольжения & больший, чем



Рис. 20.32. Дифракционные картины с линиями Кикучи от образца германия при точной ориентировке осн [111] вдоль пучка электронов (а) и от образца алюминия в ориентировке, близкой к [125], при почти точном вульф-брэгговском положении плоскостей (311) (б)

угол Вульфа—Брегга ϑ_0 , т. е. $\Delta \vartheta > 0$. Положение линий Кикучи при разных знаках \overline{s} показано на рис. 20.33. После индицирования рефлексов и соответствующих линий Кикучи точно измеряются радиус—вектор R_{HKL} и расстояние Δl от линий избытка интенсивности (темной на негативе, светлой на позитивном отпечатке) до рефлекса HKL.

Расчет проводят по формуле

 $\left|\bar{s}\right| = \Delta l \lambda / \left(R_{HKL} d_{HKL}^2 \right). \tag{20.20}$

Знак \overline{s} , A^{-1} , устанавливается в соответствии со схемой рис. 20.33, δ , δ .

Точная ориентировка кристалла (или точное направление оси зоны) может быть установлена по положению двух пар линий Кикучи. Как видно на рис. 20.34, пересечение следов двух плоскостей представляет след оси их зоны. Точность метода линий Кикучи на порядок выше метода сильных рефлексов.



Рис. 20.33. Положение линии Кикучи при точной вульф-брэгговской ориентировке кристалла (S=0), (a), при отрицательном (S<0) (b) и положительном (S>0) (b) отклонениях кристалла



KINI AC,

Рис. 20.34. Схема к определению ориентировки кристалла по положениям линий Кикучи:

СП — след отражающей плоскости

Определение ориентации элементов микроструктуры

Ориентацию элементов микроструктуры объекта (плоскости скольжения или двойникования, линии дислокации, плоскости габитуса частиц второй фазы, направление преимущественного выделения частиц и т. д.) устанавливают после определения ориентировки самой фольги и индицирования точечной электронограммы. Задача легко решается, если анализируемое направление находится в плоскости фольги. В этом случае, зная угол поворота, совмещают данное направление с центром электронограммы или с центром соответствующей сетки обратной решетки. Индексы направления определяются индексами соответствующего ряда рефлексов или узлов обратной решетки.

В тех случаях, когда искомая плоскость или направление наклонны к поверхности фольги (рис. 20.35), для индицирования следует воспользоваться стереографическими или гномостереографическими проекциями. После определения ориентировки фольги и построения гномостереографических проекций отражающих плоскостей (плоскость проекции перпендикулярна оси прибора) следует нанести на круг проекции искомое направление или линии OC плоскости к искомой в виде нормаль (рис. 20.35), совмещая данное направление на микрофотографии с центром круга проекции и учитывая угол поворота микроскопического изображения относительно ортогональной электронограммы. Эта линия является проекцией искомого направления, а на данной плоскости проекция представляет геометрическое место точек стереографических проекций направлений, проектирующихся на микрофотографии в виде одной и той же линии.

Индексы анализируемого направления определяют из индексов точек, расположенных на линии ОС с помощью стандартной проекции, соответствующей оси зоны. При этом надо воспользоваться какими-либо общими соображениями о возможных рациональных кристаллографических направлениях для данного физического направления. Однозначное определение кристаллографического направления или плоскости возможно, если известна толщина кристалла и может быть измерена протяженность соответствующих линий или плоскостей в ортогональной проекции на микрофотографии (рис. 20.35).



Рис. 20.35. Расположение плоского элемента структуры (когерентной границы двойника, дефекта упаковки) в фольге:

а — ортогональная проекция линий пересечения плоскости (следов плоскости) с поверхностью плоской фольти (удвоенная пунктирная линия); б стереографическая проекция данного плоского элемента Один из самых простых и надежных методов — определение толщины по проекциям известных элементов микроструктуры объекта: двойников, дефектов упаковки, плоскостей скольжения, геликоидов и т. п. При известной кристаллографической ориентировке самой фольги определяют угол наклона φ данных элементов структуры к плоскости фольги, т. е. решают задачу, обратную описанной ранее. Толщину пленки определяют по формуле $t=m \operatorname{tg} \varphi$. Основная ошибка может быть связана с тем, что поверхность фольги не параллельна плоскости изображения. Однако при наклоне фольги до 5° ошибка не превышает 5—10 %.

Около отверстий или у края фольги возможно определение толщины по контурам экстинкции. Число экстинкционных (толщинных) полос отсчитывают от края фольги. При изображении в светлом поле светлые полосы наблюдают при отношении t/ξg=0, 1, 2..., где tтолщина кристалла; ξ_g — экстинкционное расстояние или глубина экстинкции. Если кристалл находится в точном вульф-брегговском положении, то для известных материалов, длины волны электронов и действующего отражения значения ξ_g могут быть определены расчетом или взяты из таблицы. В этом случае ошибка в определении толщины связана только с точностью подсчета полос и не может превышать 5 %. В общем случае эффективное расстояние экстинкции определяют в зависимости от величины отклонения |s] от вульф—брегговского положения

$$\xi_g^{\circ \varphi \varphi} = \xi_g(s) = \xi_g / (1 + s^2 \xi_g^2)^{1/2}.$$
 (20.21)

Вместо *s* часто используют безразмерный параметр $w = s\xi_g$.

Если отклонение *s* точно неизвестно, ошибка может составить 200—300 %.

Задания к гл. 20

20.1. Вывести формулу для оценки оптимальной угловой апсртуры объектива в просвечивающем электронном микроскопе (принять, что разрешаемое расстояние определяется суммой размеров кружков размытия от сферической аберрации и от дифракционных явлений $\delta_{c\phi} + \delta_{дифp} = \delta_{min}$ при $\delta_{c\phi} \approx \delta_{дифp}$).

20.2. Указать предельные толщины объектов в просвечивающей электронной микроскопии и их изменения при переходе от микроскопа с ускоряющим напряжением ~100 кВ к высоковольтному (~1000 кВ). 20.3. Определить необходимый физический размер диафрагмы промежуточной линзы, если поперечник области микродифракции составляет 1 мкм, а увеличение объективной линзы равно 50.

20.4. Назвать возможности уменьшения размера области объекта при получении картины электронной микродифракции.

20.5. Назвать области применения метода реплик с извлечением, указать преимущества этого метода исследования и его ограничения при анализе процессов старения сплавов.

20.6. Определить направление прямого пучка электронов в кристаллографической системе координат объекта, если в дифракционной картине имеются рефлексы для векторов отражения $\overline{g_1}$ и $\overline{g_2}$: а) (200) и (020); б) (110) и (020); в) (110) и (011).

Обсудить вопрос об однозначности определения направления вектора оси зоны, т. е. знака индексов [*uvw*] или [*uvw*] в приведенных примерах.

20.7. Определить индексы точек электронограмм (рис. 20.28).

20.8. Определить толщину фольги сплава на основе α -железа, если в светлопольном изображении винтовой дислокации, располагающейся наклонно к поверхности фольги, имеется 9 темных осцилляций. Действующее отражение g=110, ускоряющее напряжение 100 кВ, отклонение от вульф-брэгговского положения [s] = 0,005 Å -1.

Глава 21

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ (ДИФРАКЦИОННОЙ) ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Основными задачами просвечивающей электронной микроскопии в исследованиях металлов и металлических материалов являются:

1. Анализ элементарных дефектов кристаллического строения (дислокаций, дислокационных петель и дефектов упаковки в плотноупакованных структурах), а также сложных дефектов и дефектов объемного характера (двойники, границы зерен и др.).

2. Анализ выделяющихся в гетерогенных сплавах частиц и разных включений (в том числе газовых пузырей и пустот) в материалах, подвергнутых, например, старению, облучению, диффузионному отжигу. Во всех применениях дифракционной электронной микроскопии очень важно сопоставление картин дифракции с микрофотографиями. В картинах дифракции особый интерес представляют эффекты диффузного (или аномального) рассеяния, именно с ними могут быть связаны эффекты контраста на микрофотографиях; рефлексы и другие особенности дифракционной картины сравнивают с элементами микроструктуры с помощью темнопольных фотографий. 3. Среди задач дифракционной электронной микроскопии следует выделить анализ доменной структуры ферромагнетиков и сегнетоэлектриков.

21.1. Теория дифракционного контраста

Кинематическая теория дифракционного контраста не учитывает взаимодействий дифрагированного пучка с кристаллом и прямым пучком, поэтому она применима



Рис. 21.1. Схемы, иллюстрирующие условия дифракции электронов в тонком кристалле:

a — тонкая фольга делится на колонки из ячеек в направлении дифрагирующего луча; толщина кристалла t, см; 6 — результат интерференции лучей, рассеянных разными атомами для данного направления \overline{K} , зависит от положения этих ячеек; 6 — кристалл в положении, близком к отражающему для узла HKL; узел HKL удален от сферы отражения на вектор s

для достаточно тонких кристаллов или в случае больших отклонений кристалла от отражающего положения. При этом интенсивность дифрагированного луча значительно меньше интенсивности первичного.

Распределение интенсивности лучей после прохождения через кристалл можно определить, вычислив интенсивности дифрагированных лучей, рассеянных столбиками ячеек (рис. 21.1, *a*). Амплитуда лучей, дифрагированных в заданном направлении 20 (рис. 21.1, *б*), определяется амплитудой рассеяния электронов ячейками f_i (*j* — номер ячейки в столбике) и разностью фаз лучей, рассеянных нулевой и *j*-той ячейками: $\Delta \varphi_i = (2\pi/\lambda)[(\vec{K} - (\vec{K} - \vec{K}_0)\vec{r}_i],$

$$A_g = \sum f_j \exp\left(i\Delta\varphi_j\right) = \sum f_j \exp\left(2\pi i - \frac{\vec{K} - \vec{K}_0}{\lambda} \vec{r}_j\right). \quad (21.1)$$

Для совершенного кристалла, находящегося возле отражающего положения (рис. 21.1, *в*), $\Delta \phi_j = 2\pi (\vec{g} + \vec{s}) \vec{r}_j$, тогда

$$A_g \approx \Sigma f_j \exp[2\pi_i (\vec{g} + \vec{s}) \vec{r_j}].$$
(21.2)

Полагая все ячейки одинаковыми, можно исключить f_i ; поскольку значение векторов \vec{g} и $\vec{r_i}$ — целые числа, их произведение также целое число и $\exp[2\pi(\vec{gr_i})]=1$, тогда фазовый множитель будет включать только $2\pi \vec{sr_i}$. Подставляя значение разности фаз $2\pi \vec{sr_i}$ и заменяя суммирование интегрированием, получим

$$A_g \approx \int_t \exp\left(2\pi i \vec{s} z dz\right),\tag{21.3}$$

где z — координата вдоль колонки, интегрирование выполнено в пределах толщины кристалла t^* .

Интегрирование дает $A_g \approx [\sin(\pi t_s)]/\pi s.$ (21.4). Дифрагированная интенсивность пропорциональна квадрату этой величины:

 $I_{\mu\mu\phi} \sim [\sin^2 (\pi ts)]/(\pi s)^2$. (21.5)

Зависимость интенсивности от степени отклонения ориентации кристалла от точного вульф-брэгговского положения иллюстрируется схемой рис. 21.2. Как следует из выражения 21.5, в зависимости I(s) максимум должен быть при s=0. При $s=\pm 1/t$, $\pm 2/t$ и т. д. (толщина кристалла t=const) функция I(s) обращается в нуль. Таким образом, если наклонять объект в электронном микроскопе, то яркость изображения в темном поле будет периодически изменяться. Очевидно, что зависимость I(s)

^{*} Строго говоря, следует интегрировать по всему объему кристалла или после получения выражения для амплитуды, рассеянной столбиками, рассмотреть интерференцию лучей, рассеянных разными столбиками. Но в этом сейчас нет необходимости, так как, зная структуру нашего кристалла, мы уже выбрали направление такой трехмерной дифракции.

будет определять также изменения интенсивности в изображении изогнутого кристалла. Побочные максимумы, показанные на схеме рис. 21.2, можно заметить только при особых условиях работы в темном поле.

В светлопольном изображении изогнутого кристалла может быть ряд темных полос, соответствующих условию максимальной интенсивности (sg=0) для разных g

(рис. 21.3); эти полосы назыизгибными экстинкцивают контурами. Зависионными мость *I*(s) имеет значение не только для анализа интенсивности при изменении ориентировки кристалла (как целого, или в отдельных его участках), но и для анализа картины дирис. 21.2 в фракции: график рамках кинематической теории представляет собой распределение интенсивности возле узла ОР.



Рис. 21.2. Распределение интенсивности вблизи узла обратной решетки (в кинематической теории)

Рассмотрим зависимость $I_{ди\phi}$ от толщины фольги при определенном отклонении кристалла от отражающего положения (s=const). Как следует из формулы (21.5), если t=1/s, то $I_{ди\phi}=0$.

Для определения интенсивности при других толщинах кристалла удобно пользоваться амплитудно-фазовыми диаграммами (рис. 21.4). Заданному значению s соответствует определенная разность фаз лучей, рассеянных соседними ячейками в столбике $\Delta \varphi_{i-i+1}$. Фазовый угол $\Delta \varphi_i$ для амплитуды от ячейки *j*, находящейся на глубине *z*, равен $\Delta \varphi_z = 2\pi sz$. При достаточно большом числе ячеек амплитуды образуют окружность, радиус которой равен 1/2*лs*. Если окружность замыкается, результирующая амплитуда равна нулю.

С помощью таких диаграмм можно определять результирующую амплитуду. Из рис. 21.4 легко понять появление ряда темных и светлых полос в изображении клиновидного края кристалла (рис. 21.5) или наклонной границы зерен. Эти полосы называют экстинционными толщинными контурами.

В несовершенном кристалле периодичность в расположении ячеек нарушена. Поэтому в уравнении (21.2) вместо радиуса — вектора правильной решетки $\vec{r_i}$ необходимо записать $\vec{r_i} + \vec{R_i}$, где R — смещение ячейки (атома) из нормального положения в кристаллической решетке: $A = \sum \exp[2\pi i (\vec{g} + \vec{s}) (\vec{r_i} + \vec{R_i})]$.



Рис. 21.3. Изгибные экстинкционные контуры в изображении металлической фольги аустенитного сплава и их изменения при наклоне объекта:

Членом \vec{sR} можно пренебречь вследствие его малости, тогда

$$A_g \approx \Sigma \exp\left(2\pi i \vec{g} \, \vec{R}_i\right) \exp\left(2\pi i \vec{s} \, \vec{r}_i\right). \tag{21.6}$$

Принимая $2\pi g \vec{R}_{j} = \Delta \Phi_{j} = \Delta \Phi(z)$ и переходя от суммирования к интегрированию, получим

$$A_g \approx \int_t \exp(i\Delta\Phi) \exp(2\pi i sz) \, dz. \qquad (21.6a)$$

а, 6 — микрофотография и электронограмма в исходном положении; в, г — то же, после наклона. Области кристалла, соответствующие экстинкционной полосе, находятся в точном отражающем положении (002)

Величина \vec{R}_i в общем случае может изменяться в зависимости от положения ячейки. Таким образом, задача состонт в том, чтобы для каждого типа дефекта найти $\Delta \Phi_i$ как функцию положения ячеек (атомов) в кристалле.

В анализе изображений ряда дефектов кристаллической решетки (дислокаций, дефектов упаковки) кинема-

тическая теория рассеяния даправильную качественно ет картину контраста, хотя многие эффекты (например, сложный вид изображения лислокационных линий, отсутствие взаимодополнения светло-И изображений темнопольных упаковки) требует дефектов

Рис. 21.4. Распределение интенсивности на нижней поверхности клиновидного кристалла (а) в направлении дифрагированного пучка (б) и прямого пучка (в) и амплитудно-фазовые диаграммы для колонок в кристалле, соответствующих максимальной и минимальной интенсивностям (г)



Адифатах Адифа. О Адифа. тах

для объяснения динамической теории рассеяния элекгронов. В анализе контраста включений кинематическая геория часто не объясняет даже качественно правильной характеристики контраста.

В изложенной кинематической теории рассеяния амплитуда волны для каждой ячейки кристалла одинакова. В действительности, рассеяние в каждом слое кристалла должно уменьшать энергию прямого пучка. Этот эффект особенно велик в точном вульф-брэгговском положении кристалла, а именно в этом положении достигается обычно максимальный контраст изображения. В связи с этим важно оценить, при прохождении какого слоя вещества энергия первичного луча полностью перейдет в энергию дифрагированного луча. Теория и эксперимент показывают, что для электронов с энергией 100 кэВ и отражений с малыми *HKL*, таких металлических кристаллов как железо, никель, медь, это наступает при толщинах кристаллов немного более 100 Å.



Рис. 21.5. Толщинные контуры экстинкции [Al, действующее отражение (220)]: a — светлое поле; δ — темное поле

Взаимодействие дифрагированного пучка с кристаллом приводит к его гашению при определенной толщине кристалла, которую называют экстинкционным расстоянием (ξ_g). Оно зависит от рассеивающей способности атомов вещества, структурного фактора и длины волны электронов. Теоретически рассчитанные ξ_g для так называемого двухлучевого случая (имеются в виду луч в прямом направлении и один дифрагированный луч gнкL) приведены в приложении 17. При отклонениях от вульф-брэгговского положения экстинкционное расстояние уменьшается (эффективное экстинкционное расстояние, см. уравнение 20.21). Явление экстинкции объясняет периодическое изменение интенсивности дифра-



рис. 21.6. Построение зон Френеля (a) и амплитудно-фазовые диаграммы (δ —c): δ —для элементарных амплитуд в пределах одной зоны; δ —для первой (OM_1) и второй (M_1M_2) зов; c—для всей совокупности зон Френеля

гированных лучей с изменением толщины кристалла: (см. рис. 21.11), в точном вульф-брэгговском положении и при малых отклонениях от этого положения (когда кинематическая теория непригодна).

Динамическая теория по Дарвину. Будем рассматривать кристалл, состоящим из параллельных атомных сеток. Элементы структуры кристалла, расположенные на каждой плоской сетке, являются центрами рассеянных или вторичных сферических волн. Сочетание этих волн дает так называемую отраженную волну; амплитуда пучка, рассеянного кристаллом в соответствии с законом Вульфа—Брэгга, есть результирующая амплитуда этих отраженных волн.

Выражение для амплитуды волны, рассеянной (или отраженной) бесконечным плоским слоем вещества, легко найти путем построения зон Френеля. Каждую точку объекта, на который падает плоская волна, мы рассматриваем как источник вторичной сферической волны: соседние кольцевые области (зоны), выделенные на рис. 21.6, посылают в точку P лучи с разностью хода $\lambda/2$, которая накапливается в пределах одной зоны (рис. 21.6, б). Чтобы это показать, мы должны разбить зону на ряд малых и равновеликих кольцевых участков, рассеивающих с одинаковой амплитудой. Амплитуда от целой зоны представлена на рис. 21.6, б в виде результирующей амплитудно-фазовой диаграммы (АФД). Разбиение зоны на элементарные участки произвольно, поэтому можно представить АФД непрерывной линией --в данном случае полуокружностью. Дальше следует учесть, что действие отдельных зон на точку Р (и соответственно величина элементарных амплитуд) уменьша-ется с их удалением от центральной зоны. Для первой зоны участок ОМ на АФД (рис. 21.6, в) можно только приблизительно считать полуокружностью, так как действие второй зоны (участок M_1M_2 на рис. 21.6, в) не полностью гасит волну от первой зоны. Для волн от всех зон АФД имеет вид, изображенной на рис. 21.6, г; показано, что результирующая волна имеет амплитуду, равную половине амплитуды от первой зоны, а по фазе относительно падающей волны отстает на л/2.

Таким образом, можно записать следующее выражение для величины возмущения в некоторой точке *P* перед фронтом плоской волны, образованной рассеянием в слое вещества толщиной *dt*:

$$dA_g = -\frac{i}{2} \pi R^2 (f dt) \exp(2\pi i K x) A_0 / x, \qquad (21.7)$$

где A_0 — амплитуда падающей волны; πR^2 — площадь первой зоны Френеля; fdt — амплитуда рассеяния на единицу площади элементарного слоя вещества; x — расстояние от слоя до точки P, в которой регистрируется возмущение от дифрагированной волны, $R \approx \sqrt{x\lambda}$. Множитель — i показывает, что рассеянная волна отстает по фазе от падающей волны на $\pi/2$. Действительно, $\exp(-i\pi/2) = -i$. Принимая $A_0 = 1$ и упрощая выражение (21.7), получим для амплитуды лучей, рассеянных плоским слоем вещества в направлении падающей волны:

 $dA = -i\lambda (f dt) \exp (2\pi i K x). \tag{21.8}$

Подобное выражение можно получить и для амплитуды излучения, рассеянного плоским кристаллическим слоем, когда кристалл находится в вульф-брэгговском



Рис. 21.7. Построение Френеля для рассеянного излучения в вульф-брэгговском направлении: AB — поверхность кристалла; EF — отражающая плоскость; CD — фронт (плоский) дифрагированной волны

положении. Пусть на поверхность кристалла AB падает плоская волна (рис. 21.7). Точками в плоскости AB



Рис. 21.8. Отражение от семейства параллельных плоскостей с учетом изменений амплитуды проходящих лучей:

 $A_0 = (1 - iq)A_0 \approx A_0 \exp(-iq)$

(и соответственными пересечениями в плоскости *CD*) показано расположение вторичных источников (зон Френеля); расстояние между этими точками намного больше расстояний между действительными источниками вторичных волн — атомами, поэтому построение Френеля вполне оправдано. Вдоль фронта дифрагированной волны в вульф-брэгговском направлении фаза лучей, рассеянных всеми атомами, одинакова. Поэтому, например, для амплитуды лучей от слоя *CD* можно применить построение Френеля и получить выражение, подобное (21.8). Удобнее вместо слоя атомов *CD* взять слой атомов в плоскостях, параллельных поверхности кристалла, начиная с самой поверхности *AB*. Лучи, рассеянные этими атомами в вульф-брэгговском направлении, также совпадают по фазе. Амплитуда рассеяния на единицу площади по фронту волны, исходя из числа атомов (точнее ячеек) на единицу площади на AB, равного *n*, составляет $fdx = = F_{\sigma}n \cos \vartheta$.

^Тогда вклад в амплитуду дифрагированных лучей от расстояния в одном слое атомов (или ячеек) по толщине кристалла можно записать в виде:

$$dA_g = iq \exp\left(2\pi i K x\right); \tag{21.9}$$

(21.10)

$$q = n\lambda F_{\rho}/\cos\vartheta.$$

Пренебрегая другими потерями энергии первичного пучка электронов (неупругое рассеяние, поглощение), можно считать, что величина q определяет долю энергии падающей волны, дифрагированной при прохождении одного слоя атомов в кристалле. Теперь легко оценить, при какой толщине кристалла все падающие электроны претерпят дифракцию.

Для отражения (110) а-железа $F_{110} \approx 1,39 \cdot 10^{-7}$ мм. $n \approx (2,8 \cdot 10^{-7})^{-2} \approx 1,3 \cdot 10^{14}$ мм⁻²; при ускоряющем напряжении на пушке 100 кВ $\lambda = 0,037$ Å, соз $\vartheta \approx 1$; тогда $q \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$; величина A_g приближается к A_0 при толщине кристалла меньше, чем 100 слоев (ячеек)¹.

Определим зависимость амплитуды дифрагированных лучей от толщины кристалла, рассматривая, как и раньше, рассеяние электронов кристаллом как простое оптическое явление — интерференцию лучей, отраженных от параллельных атомных плоскостей одного семейства, но с учетом изменения амплитуды луча, падающего на каждую отдельную атомную плоскость. На рис. 21.8 представлена схема, не реализующаяся в дифракции быстрых электронов, но более удобная для анализа. В отличие от схемы рис. 21.7 здесь отражающие плоскости расположены параллельно поверхности кристалла. Принципиальных различий в схемах 21.7 («лауэвский» случай) и рис. 21.8 («брэгговский» случай) нет. Если q [см. уравнение (21.9) и (21.10)] — доля амплитуды, которая теряется прямым пучком на отражение при прохождении через одну атомную плоскость, то, продолжая оптическую аналогию, можно принять за амплитуду от-

¹ Для рентгеновских лучей соответствующая толщина имеет порядок 10⁴ ячеек.

раженного от одной атомной плоскости луча величину iqA_0 (число *i* указывает на изменение фазы лучей при отражении) и называть число iq — коэффициентом отражения, а 1 — iq — коэффициентом прохождения. Тогда амплитуда прошедших через одну атомную плоскость прямых лучей будет $A_0' = A_0(1-iq)$. (21.11)

Поскольку величина q должна быть малой, то это выражение можно с хорошей точностью переписать в виде

 $A_0' = A_0 \exp\left(--iq\right).$

Такая запись позволяет говорить о том, что при прохождении сквозь одну атомную плоскость в первичном пучке происходит изменение фазы на —q. При прохождении через r-плоскостей фазовый угол составит —rq. Таким образом задача определения амплитуды дифрагированных лучей сводится к суммированию амплитуд лучей, отраженных от всей совокупности плоскостей с учетом коэффициента отражения отдельных плоскостей и коэффициента прохождения, действие которого в нашем рассмотрении сведено к изменению фазы при каждом акте отражения.

Величина амплитуды лучей, отраженных от отдельной плоскости, составляет определенную долю (q) от амплитуды волны, прошедшей через предыдущую плоскость (A_0), $A_g' = qA_0'$ или $A_g' \approx qA_0 \cdot \exp(-iq)$. (21.13)

Из этого соотношения следует, что амплитуды лучей, отраженных каждой из атомных плоскостей, можно считать одинаковыми (qA_0) . Одинаковым является и сдвиг по фазе (q) для лучей, отраженных соседними плоскостями. Для определения результирующей амплитуды отраженных лучей можно построить $(A\Phi Д)$ так, как это предлагалось в кинематической теории. АФД должна иметь вид правильного многоугольника; при малых же величинах отдельных амплитуд (A'_g) и сдвига фазы (q)этот многоугольник можно представить окружностью (рис. 21.9). Длина окружности (или дуги окружности) соответствует числу амплитуд A'_g от отдельных атомных плоскостей или толщине (t) кристалла, измеренной числом (r) этих плоскостей: t = rd, где d — расстояние между отражающими плоскостями.

Число плоскостей, дающих результирующую дифрагированную волну единичной амплитуды $A_{g_{\text{De3}}} = A_0 = 1$,

491

(21.12)

١

 $m = \pi/q$ ($mq = \pi$). Окружность АФД замыкается, т. е. дифрагированных лучей амплитуда результирующая становится равной нулю при толщине кристалла, равной экстинкционному расстоянию

$$\xi_a = 2md = \pi d/q. \tag{21.14}$$

Диаметр круга АФД $A = \xi_g/\pi$; эта величина опредеинтенсивность дифрагированных максимальную ляет лучей.



Рис. 21.9. Амплитудно-фазовые диаграммы для разной толщины кри-сталла при его точном вульф-брэгговском положении

Если *d* — расстояние между атомными слоями, то 1/а — число атомных слоев на единицу толщины кристалла; умножая это число на n — число атомов (ячеек) в слое, получим число ячеек на единицу объема, или обратную величину объема элементарной ячейки (v_{яч}) $n/d = 1/v_{\rm sq}$. Используя это выражение, из уравнений (21.10) и (21.14) получим

$$\xi'_{g} = \pi v_{gq} \cos \vartheta / \lambda F_{g}. \tag{21.15}$$

Таким образом при некоторой (для электронов кристалла энергия сравнительно небольшой) толщине падающего излучения переходит полностью в энергию дифрагированной волны. Однако только энергия как дифрагированного излучения оказывается величиной того же порядка, что и энергия падающего излучения, необходимо рассматривать взаимодействие дифрагированвзаимодействие дважды кристаллом и ных лучей с дифрагированной волны с прямой, поскольку их направ-

ления в кристалле совпадают, а фазы различаются на 180° (изменение фазы при первом отражении на 90°, при втором отражении еще на 90°).

На рис. 21.10, а представлена схема многократных отражений атомными плоскостями, соответствующая реальным расположениям отражающих плоскостей по отношению к поверхности кристалла при дифракции быстрых электронов. Однако, как и раньше, более



Рис. 21.10. Отражение от семейства параллельных плоскостей с учетом повторных отражений дифрагированных лучей: а — лауэвский случай; б — брэгговский случай

простой для анализа кажется схема рис. 21.10, δ (брэгговский случай). Через A_0 и A_{g_1} обозначены, соответственно, амплитуды лучей падающего и отраженного от первой (наружной) плоскости. Амплитуда отраженного луча от плоскости r должна включать не только долю от амплитуды A_{0_r} , но и ту долю от $A_{g_{r+1}}$, которая снизу проходит через плоскость r; определенная доля лучей, отраженных от плоскости (r+1), снова отражается от плоскости r и идет в направлении прямого луча.

Таким образом, для определения интенсивности (и амплитуды) выходящих из кристалла дифрагированных лучей ($A_{g_{pes}}$) и интенсивности лучей, покидающих нижнюю поверхность кристалла (плоскость *m*) в направлении прямого пучка, следует учитывать повторные отражения дифрагированных лучей и взаимодействие прямых лучей с дважды дифрагированными.

Теперь становится понятным результат формального анализа АФД на рис. 21.9, б, а именно, что после про-

хождения одной экстинкционной длины в кристалле прямая волна восстанавливает свою первоначальную амплитуду. Очевидно при дальнейшем прохождении через кристалл энергия прямой волны снова переходит в энергию дифрагированной волны, этот процесс перекачки энергии для амплитуд прямого и дифрагированного лучей будет периодически повторяться (рис. 21.11).







Рис. 21.12. Прошедшая и дифрагированная волны, распространяющиеся через элемент колонны dz

Если действует одно сильное отражение (*HKL*), используется так называемая двухлучевая динамическая теория. В этой теории амплитуда лучей в направлении прямой волны и амплитуда лучей в направлении дифракции непрерывно изменяются по толщине кристалла как за счет абсорбции (неупругое рассеяние), так и за счет интерференции прямой и дифрагированной (дважды дифрагированной) волн.

Рассматривая объект как тонкий кристалл, состоящий из столбиков ячеек или колонок, изменение амплитуды лучей в направлении дифракции dA_g при прохождении элемента колонки dz с координатой z (рис. 21.12) должно включать два члена: один пропорциональный $A_g(r)$ и обусловленный потерями (повторное рассеяние, поглощение) и другой пропорциональный $A_0(z)$, обусловленный обычным вульф—брэгговским рассеянием падающего пучка и содержащий соответствующий фазовый множитель для данной ориентации кристалла; оба члена должны быть пропорциональны толщине слоя dz и содержать в качестве множителя число *i*, поскольку фаза этих лучей отличается от фазы падающего пучка на $\pi/2$:

$$dA_{g} = \{ (\pi i/\xi_{0}) A_{g}(z) + (\pi i/\xi_{g}) A_{0}(z) \exp \times \\ \times [2\pi i (\vec{K}/\lambda - \vec{K}_{0}/\lambda) r_{i}] \} dz.$$
(21.16)

Множители π/ξ можно назвать нормирующими, поскольку их обратные значения представляют максимальные значения амплитуды A_0 и A_g (см. рис. 21.6); физический смысл этих множителей связан с величинами амплитуд атомного рассеяния F_0 и $F_{2\vartheta}$ (см. уравнение 21.15). Аналогичным образом можно записать изменение амплитуды для направления прямого пучка:

$$dA_{0} = \{ (\pi i | \xi_{0}) A_{0}(z) + (\pi i | \xi_{g}) A_{g}(z) \exp \times$$

$$\times [2\pi i (\vec{K}_{0} | \lambda - \vec{K} | \lambda) \vec{r}_{i}] \} dz. \qquad (21.16a)$$

Учитывая, что $\vec{K}/\lambda = \vec{K_0}/\lambda + \vec{g} + \vec{s}$ (см. рис. 21.1, *в*), а также соображения, высказанные при выводе уравнений (21.3) и (21.6) в общем случае несовершенного кристалла, не находящегося в точном вульф—брэгговском положении ($s \neq 0$), дифференциальные уравнения для амплитуд волн в прямом направлении и в направлении дифракции имеют вид:

$$dA_{0}/dz = (\pi i/\xi_{0}) A_{0} + (\pi i/\xi_{g}) A_{g} \exp \times$$

$$\times [2\pi i (sz + \vec{g} \vec{R})],$$

$$dA_{g}/dz = (\pi i/\xi_{0}) A_{0} + (\pi i/\xi_{g}) A_{0} \exp \times$$

$$\times [-2\pi i (sz + \vec{g} \vec{R})].$$
(21.17)

Уравнения (21.17) не вполне правильно описывают эксперимент даже при строгом выполнении главного условия — наличии только двух пучков (000 и *HKL*); одно из самых важных противоречий состоит в том, что не всегда выполняется правило дополнительности светло- и темнопольных изображений¹. Естественно объяснить эти нарушения поглощением (абсорбцией). Влияние абсорбции формально можно учесть введением соответствующей «поглощающей» длины §' и заменой действитель-

¹ Из (21.17) следует, что $(d/dz) \left(A_0 A_0^* + A_g A_g^*\right) = 0.$

ных величин $1/\xi_g$ и $1/\xi_0$ комплексными $1/\xi_g + i/\xi_g$ и $1/\xi_0 + i/\xi_g$. При этом длина ξ_0' определяет обычное ослабление интенсивности как прошедшего, так и дифрагированного лучей за счет поглощения или неупругого рассеяния. Длина ξ_g' вводится для формального описания так называемого аномального поглощения.



Рис. 21.13. Объем материала, посылающего дифрагированные лучи в точку В на нижней поверхности фольги (t -- толщина фольги):

а — в представлении зон Френеля; б — при учете повторных отражений (по Такаги)

Окончательно получим:

$$dA_{0}/dz = \pi i (1/\xi_{0} + i/\xi_{0}) A_{0} + \pi i (1/\xi_{g} + i/\xi_{g}) A_{g} \exp [2\pi i (sz + \bar{g} \bar{R})],$$

$$dA_{g}/dz = \pi i (1/\xi_{0} + i/\xi_{0}) A_{g} + \pi i (1/\xi_{g} + i/\xi_{g}) A_{0} \exp [-2\pi i (sz + \bar{g} \bar{R})].$$
(21.18)

Для теоретического анализа контраста изображений в динамической теории рассчитываются интенсивности в прямом направлении и в направлении дифрагированных лучей в зависимости от длины колонки (толщины кристалла) и ее положения по отношению к тому или иному элементу микроструктуры (дислокации, включения и др.). Интегрирование уравнения типа (21.17) проводится с помощью вычислительных машин. При этом все переменные представляются в виде безразмерных величин: отклонение от вульф—брэгговского положения $w = s_g \xi_g$; координаты ячейки $X = x/\xi_g$, $Y = y/\xi_g$, $Z = z/\xi_g$; толщина фольги $T = t/\xi_g$; радиус включения $R_0 = r_0/\xi_g$; положение включения по толщине фольги $V = v/\xi_g$.

Границы применимости колонкового приближения.

В реальных условиях работы с обычным просвечивающим электронным микроскопом плотность электронов для каждой точки на нижней поверхности объекта (тонкий кристалл — фольга) формируется довольно узкой областью в кристалле, размер которой легко оценить. Представление о размерах области в плоских слоях объекта, дающей вклад в возмущение, анализируемое в некоторой точке *P* на нижней поверхности объекта уже дает анализ по Френелю (см. рис. 21.6). Простой расчет показывает, что при $\lambda pprox 0,03~{
m \AA}$ и толщине кристалла $t\,{pprox}\,1000$ Å радиус первой зоны Φ ренеля на верхней поверхности объекта $R=5\div 6$ Å ($R=\sqrt{\lambda x}$). Можно VTверждать, что поперечный размер колонки вдоль направ-ления дифрагированного пучка (почти точно вдоль z из-за малости узла Вульфа—Брэгга) не превышает 10— 20 Å (рис. 21.13, a). Можно подойти к решению данного вопроса, рассматривая двух- и многократные отражения. На рис. 21.13, б показаны направления прямого $\vec{K} = \vec{K}_0 + \vec{g} + \vec{s}.$ Ко и направления дифракции пучка В точку В на нижней поверхности фольги попадают лучи, испытавшие однократное отражение от плоскостей (*HKL*) в области точки *А* на верхней поверхности фольги, а также в области возле линии *AB* по толщине кристалла. В точку В будут попадать прямые лучи, распространяющиеся вдоль линии АВ, кроме того в точку В должны попадать лучи участка АА, испытавшие двухкратное и многократное отражения в области ААВ. Вследствие малости вульф-брэгговских углов при дифракции быстрых электронов (для металлов $\vartheta \approx pprox 10^{-2}$ рад) треугольник AAB оказывается настолько (для металлов v≈ острым, что практически можно считать, что плотность электронов в каждой точке нижней поверхности фольги

32-119

определяется рассеянием электронов вдоль колонки или столбика из элементарных ячеек над этой точкой. В са-1000 Й при толщине мом деле при кристалла ϑ≈ ≈10-2 рад протяженность участка АА на верхней поверхности кристалла равна всего 2 ОА. Однако при дейотражений ствии высоких порядков (HKL). при



Рис. 21.14. Теоретические профили толщинных экстинкционных полос: сплошные линии — интенсивность прямого пучка, штриховые—интенсивность пучка в направлении дифракции: a - в отсутствии абсорбции: $\delta - \xi_g / \xi_g' = 0.05; s - \xi_g / \xi_g' = -0.10$



Рис. 21.15. Изменения интенсивности прямого (сплошные линии) и дифрагированного (штриховые) пучков при изменении параметра несоответствия положения кристалла условию Вульфа-Брэгга ($w=s\xi_g$ при наклоне кристалла):

a - в отсутствие абсорбции; $\delta - \xi_g / \xi'_g = 0.05; \ a - \xi_g / \xi'_g = 0.10$

(расчет проведен для толщины кристалла, равной 45₀)

значительной толщине кристалла и при более высоких требованиях к разрешению (<2 нм) приходится отказываться от колонкового приближения.

Аномальное поглощение в квантово-механической трактовке. Влияние аномальной абсорбции характеризуется отношением ξ_g/ξ_0 и ξ_g/ξ_g . Эффектом нормального поглощения (ξ_g) обычно пренебрегают. Влияние аномальной абсорбции проявляется, во-первых, в нарушении свойства дополнительности светло- и темнопольных изображений (дополнительность этих изображений наблюдается только для очень тонких кристаллов), во-вторых, в исчезновении эффекта образования так называемых толщинных экстинционных полос при толщинах кристалла $t \ge 5\xi_g$. Это следует из теоретических расчетов, результаты которых приведены на рис. 21.14 и 21.15.

Как следует из рис. 21.15, б, в, при действии аномального поглощения нет дополнительности темно- и светлопольных изображений и нет симметрии в яркости светлопольных изображений; для прямого пучка эффект абсорбции сильнее.

Возникновение толщинных экстинкционных полос можно рассматривать как результат биений при суперпозиции двух волн в каждом из направлений дифракции. Это должны быть плоские волны с постоянной амплитудой (в совершенном кристалле) и определенным волновым числом (волны Блоха). Другими словами, описание поведения электрона (или волновой функции $\psi(\tilde{r})$) с помощью двух плоских волн \tilde{K}_0 и \tilde{K} с переменными амплитудами $A_0(z)$ и $A_g(z)$ заменяем линейной комбинацией двух функций, каждая из которых состоит из определенной комбинации плоских волн, т. е.

$$\psi(\vec{r}) = \psi_1 \{\cos(\beta/2) \exp\left[2\pi i \overline{K}^{(1)} \, \bar{r}\right] - \sin(\beta/2) \exp \times \\ \times \left[2\pi i \left(\overline{K}^{(1)} + \bar{g}\right) \bar{r}\right] + \psi_2 \{\sin(\beta/2) \exp\left[2\pi i \overline{K}^{(2)} \, \bar{r}\right] + \\ + \cos(\beta/2) \exp\left[2\pi i (\overline{K}^{(2)} + \bar{g}) \bar{r}\right] \}.$$
(21.19)

Здесь β — параметр отклонения от вульф-брэгговского положения, определенный через $\omega = \operatorname{ctg} \beta$ (в точном вульф-брэгговском положении $\omega = 0$, $\beta = \pi/2$); $\overline{K}^{(1)}$ и $\overline{K}^{(2)}$ имеют те же компоненты вдоль осей x и y, что и волновой вектор падающей волны в вакууме, но отличные вдоль оси z (вдоль нормали к поверхности кристалла), вследствие эффекта преломления) $k_z = k_{v_z} + (2\xi_0)^{-1}$.

Векторы $\overline{K}^{(1)}$ и $\overline{K}^{(2)}$ представляют два типа волнового поля кристалла:

(1) $\overline{K}^{(1)}$ и $\overline{K}^{(1)} + \overline{g}$ (на рис. 21.16 $\overline{K}_{0}^{(1)}$ и $\overline{K}_{g}^{(1)}$); (2) $\overline{K}^{(2)}$ и $\overline{K}^{(2)} + \overline{g}$ (на рис. 21.16 $\overline{K}_{0}^{(2)}$ и $\overline{K}_{g}^{(2)}$).

32*

Поправка на преломление при энергии 100 кэВ составляет всего 10^{-4} , и поэтому различиями угла Вульфа — Брэгга, измеряемого вне и внутри кристалла, можно безусловно пренебречь. Эффект преломления определяется как результат изменения длины волны, связанного с действием среднего потенциала внутри кристалла. Различия волновых векторов типа $K^{(1)}$ и $K^{(2)}$

Рис. 21.16. Два типа волнового поля в отражающем положении кристалла; суммарные векторы потока направлены вдоль отражающих плоскостей, но пучности для волны (1) находятся между атомными плоскостями; для волны (2), наоборот, поток идет вдоль самих атомных плоскостей

 $E = \frac{D_2}{D_1} + \frac{U_2}{U_1} + \Delta E_{1,2} = 2|V_g|$ $K_{x_{ig}} = K_x$

Рис. 21.17. Зависимость энергии электрона от *x*-компоненты волнового вектора \vec{K} в кристалле

обусловлены взаимодействием электронов с периодическим изменением потенциала внутри кристалла. Оно максимально при выполнении условия Вульфа — Брэгга и проявляется в нарушении простой параболической зависимости между энергией электрона и волновым числом (или импульсом $p = \sqrt{2mE}$). На рис. 21.17 показана эта зависимость для одного из направлений, критическое значение волнового числа $K_x = g_x/2$ определяет положение границы зоны Бриллюэна в данном направлении, энергетический уровень D на границе зоны Бриллюэна расщепляется на D1 и D2. По отношению к электронам с определенной энергией, падающим на кристалл в направлении, близком к вульф-брэгговскому, это означает, что движение электронов в кристалле (в направлении прямого пучка) должно описываться двумя волновыми

500

векторами ($K_0^{(1)}$ и $K_0^{(2)}$). Векторы $K_0^{(1)}$ и $K_0^{(2)}$ имеют не только некоторую разницу в величине, обусловленную различием в кинетической энергии, но и различаются по направлению.

На рис. 21.18 представлено сечение обратного пространства плоскостью, параллельной плоскости падения электронного пучка; построение, включающее ось *z*, по-

Рис. 21.18. Волновой вектор электронного пучка в вакууме (\vec{K}_0) и волновые векторы падающих $(\vec{K}_0^{(1)} \ \text{и} \ \vec{K}_0^{(2)})$ и дифрагированных $(\vec{K}_g^{(1)} \ \text{u} \ \vec{K}_g^{(2)})$ волн, оспространяющихся в кристалле: D - центр сферы Эвальда без учетапреломления в кристалле, штриховойлинией показана граница зоны Бриллюэна



верхность кристалла (z=0) и направление падающего пучка в вакууме (Kv), относится к пространству кристалла (плоскость падения пучка). Построение в обратпространстве включает начало координат или HOM нулевой узел ОР (точка 0), границу зоны Бриллюэна след плоскости, параллельной отражающей плоскости кристалла (штриховая линия), и волновые векторы К(1), $K_0^{(2)}$, проведенные в нулевой узел ОР, точка D на границе вектора падающей волны без зоны Бриллюэна (конец учета преломления) — центр сферы Эвальда. Согласно правилам построения сферы Эвальда к узлу ОР G также надо провести два вектора $K_g^{(1)}$ и $K_g^{(2)}$. Таким образом, распространения выше описание особенностей ланное электронного пучка в кристалле в прямом направлении относится и к движению электронов в других направлениях, удовлетворяющих условию Вульфа-Брэгга (т.е. для волновых векторов, концы которых попадают на границы зон Бриллюэна: K0, K0+g1, K0+g2 и т. д.).

Связь между энергией и импульсом (или волновым вектором) выражается так называемыми дисперсионными уравнениями. Графическое представление этой связи — дисперсионные кривые, а в трехмерном пространстве — дисперсионные поверхности — поверхности постоянного значения энергии — (изоэнергетические поверхности или поверхности Ферми). При малых значениях энергии (отсутствие взаимодействия электронов с периодическим полем кристалла) поверхности Ферми имеют сферическую форму. Когда энергия столь велика, что конец волнового вектора оказывается возле границы



Рис. 21.19. Дисперсионная поверхность в двухлучевом приближении: \overline{K}_{p} — волновой вектор падающей волны (в вакууме); волны, возбужденные в кристалле, соответствуют векторам $\overline{K}^{(1)}$ и $\overline{K}^{(2)}$, концы которых находятся в точках $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$ двух ветвей дисперсной поверхности (на схеме рис. в для ясности показан только один из этих векторов); расстояние между двумя волновыми точками (двумя ветвями дисперсионной поверхности) минимально для кристалла в точном отражающем положении и равно обратному значению экстинкционной длины ($|T_{g}|$). Масштаб схемы в не выдержан (для электронов с энергией 100 кэВ, $|\overline{K}| = 50g$ и $g = 100\xi_{m}^{-1}$ (Хирш, Хови и др.)

зоны Бриллюэна, значению энергии электронов E будут соответствовать два значения волнового вектора, концы которых точки D_1 и D_2 на рис. 21.18. При изменении направления падающего пучка концы этих векторов будут перемещаться по дисперсионным кривым, имеющим вид гипербол¹ (рис. 21.19, в).

Чтобы понять построение рис. 21.19, *в*, следует рассмотреть рис. 21.19, *а* и 21,19, *б*. На рис. 21.19, *а* показаны поверхности равных энергий — поверхности Ферми

¹ Показано плоское сечение обратного пространства; очевидно, изменению плоскости падения пучка электронов соответствует вращение чертежа рис. 21.19, в вокруг ОС, при этом дисперсионная поверхность — гиперболоид — имеет две ветви.

E₁, E₂ и т. д. При энергии E₂ концы волновых векторов описывают поверхность, которая существенно усложняется возле границ зоны Бриллюэна (вертикальные линии на схеме), а при еще более высокой энергии E₃ поверхность разрывается, образуя различные ветви. Подобное построение можно сделать не только для волновых векторов \overline{K}_0 , но и для $\overline{K}_0 + \overline{g}_1$, $\overline{K}_0 + \overline{g}_2$ и т. д., где \overline{g}_1 , \overline{g}_2 — векторы ОР кристалла, т. е. поверхности Ферми можно показать вокруг каждого узла ОР (рис. 21.19, б). В та-ком построении при достаточно больших значениях энергии однотипные ветви единой дисперсионной поверхности смыкаются (сравнить ветви дисперсионной поверхности для E_3 и для E_4 на рис. 21.19, δ). На рис. 21.19, θ представлена ограниченная часть ветвей (1) и (2) такой по-верхности и соседние узлы ОР 000 (точка 0) и НКL (точка G). Окружности, проведенные с центрами в точках 0 и G, являются асимптотами для дисперсионных кривых — гипербол (1) и (2). При точном вульф-брэг-говском положении точки D_1 и D_2 попадают на грань зоны Бриллюэна, проходящую перпендикулярно вектору OP g и делящую его пополам), при уменьшении возмущающего потенциала v_g и, соответственно, при ослаблении вульф—брэгговских отражений ветви (1) и (2) сближаются, превращаясь в две пересекающиеся сферы. Разностный вектор $\Delta \overline{K}$ должен быть перпендикулярен внешней поверхности кристалла; значение $|\Delta \bar{K}| = (\xi)_g^{-1}$, т. е. экстинкционная длина ξ_g равна обратной величине расстояния между ветвями дисперсионной поточном вульф-брэгговском положении верхности в кристалла.

Показанное здесь различие волновых векторов $\overline{K}^{(1)}$ и $\overline{K}^{(2)}$ блоховских волн просто объясняет наблюдаемый экспериментально эффект биений. Для объяснения эффекта аномального поглощения следует рассмотреть факторы затухания этих волн при их распространении в кристалле. Вернемся к рис. 21.16. На этой схеме кроме четырех векторов $\overline{K}_{0}^{(1)}$, $\overline{K}_{0}^{(2)}$, $\overline{K}_{g}^{(1)}$ и $\overline{K}_{g}^{(2)}$ показаны два типа волнового поля, соответственно описываемыми волновыми векторами $\overline{K}_{0}^{(1)} - \overline{K}_{g}^{(1)}$ и $\overline{K}_{0}^{(2)} - \overline{K}_{g}^{(1)}$. Эти волновые поля создают поток энергии в одном и том же направлении — вдоль плоскостей интерференции, однако в направлении, перпендикулярном этим плоскостям,

имеется различие: для поля (1) пучности волны приходятся на промежутки между атомами (на схеме показаны максимумы $|B^{(1)}|^2$, а узлы (минимумы $|B^{(1)}|^2$) попадают на атомные плоскости, для поля (2) обратная картина — пучности волны попадают на атомные плоскости. В результате надо ожидать значительного ослабления волны типа (2) по сравнению с волной типа (1). Следствием этого является ослабление эффекта биений после прохождения через кристалл большой толщины и в то же время сохранение значительной интенсивности электронных пучков, выходящих из кристалла в прямом направлении, и в направлении дифракции (аномальное прохождение). Таким образом, возбуждение в кристалле волн, обходящих атомы, делает возможным применение просвечивающей электронной микроскопии для исследования довольно толстых кристаллов.

21.2. Анализ дефектов упаковки, дислокаций и границ зерен

Дефекты упаковки характеризуются тем, что атомы той части кристалла, которая находится над дефектом, сме-



Рис. 21.20. Дефект упаковки в г. ц. к. кристалле. Построение амплитудно-фазовой диаграммы для столбика EFG, пересекающего плоскссть дефекта упаковки QP в точке F

щены по отношению к атомам остальной части кристалла (рис. 21.20) на величину вектора сдвига (или вектора Бюргерса частичной дислокации). В случае г.ц.к. кристалла этот вектор b = a/6 < 112 > .

Величина дополнительной разности фаз $\Delta \Phi$ имеет значения $2 \pi/3$.


Рис. 21.21. Изображение дефекта упаковки в сплаве Cu+7 % Al:

а — в светлом поле; б — в темное поле; в — схема расположения дефекта в фольге (Q — В — нижняя поверхность фольги); г — вычисленное распределение интенсивности в светлопольном (сплошная линия) и в темнопольном изображении (штриховая линия) для фольги толщиной $t=7,25\xi_g$ с учетом поглощения, которое соответствует в данном примере отношению $\xi_0/\xi_0'=0,075$, отклонению от отражающего положения $\xi_0 \omega = -0,2$ и сдвигу фазы из-за дефекта упаковки на $\Delta \phi = 2\pi/3$. Из-за явлений поглощения темнопольное изображение является дополнительным к светлопольному только для нижней части фольги, а в средней части изображения контраст полос может быть очень малым. Первая яркая полоса (от верхней части фольги) соответствует для данных условий дефекту упаковки типа вычитания (А. Хови)

Например, для отражения (200) $\overline{g} = 2/a$ [100], тогда $\Delta \Phi = 2\pi \, \overline{g} \, \overline{R} = 2 \, (2/a) \, [100]. a/6 \, [112] = 2\pi/3^{1}.$

Таким образом, в плоскости дефекта дефрагированная волна меняет фазу на 120°. Амплитуды ячеек, расположенных от E до F, лежат на дуге окружности радиуса $1/2 \pi s$ АФД, соответствующей совершенному кристаллу. Возле F фаза изменяется на 120°, но ампли-



Рис. 21.22. Дефект упаковки, образованный в тройном узле сетки, расщепленных дислокацией:

а — микрофотография сплава на основе кобальта после закалки и слабой деформации; б — схема тройного узла (к определению энергии дефекта упаковки)

туда от ячеек FC лежит на окружности, также соответствующей совершенному кристаллу (см. рис. 21.20).

Для разных колонок от Р до Q легко найти, что длина результирующей амплитуды периодически изменяется. Поэтому дефект упаковки будет виден как система и темных полос. Число полос и расстояния светлых между ними зависят от наклона плоскости дефекта, от ориентировки фольги и от толщины фольги. Изображение дефекта упаковки на фотографиях ограничивается частичными дислокациями и линиями пересечения плоскости дефекта упаковки с поверхностями фольги (рис. 21.21, а). Такой вид изображение имеет при достаточно малой энергии дефекта упаковки у. При значительной величине у дефекты упаковки можно обнаружить в тройных узлах сетки дислокаций (рис. 21.22, а) или при использовании метода слабого пучка.

¹ В общем случае $\Delta \Phi$ для дефекта упаковки со сдвигом а/6 <112> определяется по формуле $\Delta \Phi = \pi (H_u + K_v + L_w)/3$, где <uvw > - индексы вектора Бюргерса.

Дефекты упаковки могут быть типа внедрения и вычитания. Теория контраста, учитывающая поглощение, доказывает, что в достаточно толстой фольге ($t > 6 T_0$) вид первой полосы от верхнего края зависит только от знака дополнительной разности фаз, связанной с вектором Бюргерса частичной дислокации: если $\Delta \Phi = 2 \pi/3$, то наблюдается первая светлая полоса в светлом поле, если $\Delta \Phi = -2 \pi/3$, то первая полоса будет темной (рис. 21.21).

Энергию дефекта упаковки можно измерить по ширине расщепления дислокации. Равновесная ширина дефекта W связана с энергией дефекта у следующим соотношением:

$$W = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi\gamma} \left(\frac{2-\nu}{1-\nu}\right) \left(1 - \frac{2\nu\cos 2\alpha}{2-\nu}\right),$$
 (21.20)

где G — модуль сдвига; v — коэффициент Пуассона; α — угол между суммарным вектором Бюргерса и дислокационной линией; b_1 , b_2 — модули векторов Бюргерса частичных дислокаций.

Эта формула неточна из-за изменения равновесия при пересечении дефекта упаковки с поверхностью фольги. Кроме того, положение осложняется из-за взаимодействия разных дислокаций. Наиболее точная оценка энергии дефекта упаковки возможна по тройным узлам, расположенным параллельно поверхности фольги. В конфигурации, изображенной на рис. 21.22, б, кривизна частичных дислокаций уравновешивается поверхностной энергией дефекта упаковки. Для оценки энергии дефекта нужно измерить радиус кривизны *R* частичных дислокаций у растянутых узлов:

$$\gamma = Gb^2/4\pi R \ln (R/b).$$

(21.21)

Однако надежнее использовать формулу для ширины расщепления в узле:

$$\gamma = 0.3Gb^2/Y_{\rm p}.$$
 (21.21a)

Для измерений следует использовать симметричные узлы, входящие в состав регулярной сетки на максимальном удалении от поверхности, т. е. в середине фольги.

Дислокации.

Основные особенности контраста в изображении дислокаций могут быть выяснены с помощью кинематиче-

ской теории. Наиболее наглядным является анализ контраста для винтовой дислокации.

Винтовая дислокация, расположенная параллельно поверхности фольги, вызывает различные смещения атомов в зависимости от их положения относительно линии дислокации (см. рис. 21.23). Атомы расположены выше и ниже центра дислокации, смещены один относительно другого на половину вектора Бюргерса b. Если считать, что смещения атомов происходят, как в упругой среде, то вектор смещения атома с вертикальной координатой z в столбике, отстоящем от центра винтовой дислокации на расстоянии x равен

$$\overline{R} = (\overline{b}/2\pi) \arctan z/x = b\psi/2\pi.$$
(21.22)

Как и вектор Бюргерса, вектор R имеет только компоненту вдоль оси x

$$A = \int_{t} \exp\left[2\pi i \left(\overline{g} + \overline{s}\right)(z + \psi b/2\pi) = \int_{t} \exp\left(i\varphi\right) dz;\right]$$

$$\varphi = 2\pi \overline{s} \,\overline{r}_{i} + \psi \overline{g} \,\overline{b} = 2\pi sz + n\psi. \qquad (21.23)$$

$$A = \int_{t} \exp\left(2\pi i sz\right) \exp\left(in\psi\right) dz. \qquad (21.24)$$

Из формулы (21.24) следует, что при $n = \overline{gb} = 0$ (т. е. $\overline{b} \perp \overline{g}$) контраст возле дислокации отсутствует. Это условие имеет простой физический смысл: контраст отсутствует, если вектор Бюргерса лежит в отражающей плоскости, т. е. атомные смещения, параллельные отражающим плоскостям, не изменяют интенсивности. Очевидно, при заданном положении кристалла выявляются не все дислокации; чтобы получить дифракционный контраст от разных дислокаций, может оказаться необходимым наклонить кристалл (т. е. приблизиться к другому отражающему положению, соответствующему вектору \overline{g} другого направления).

Изменения сдвига фаз φ [см. уравнение (21.23)] зависят от соотношения знаков угла ψ и координаты z. При $x > 0 \psi$ имеет тот же знак, что и z. Следовательно, по одну сторону от дислокации суммарный сдвиг фазы увеличивается по сравнению с неискаженным кристаллом. По другую сторону от дислокации (x < 0) ψ и z имеют разные знаки, что приводит к уменьшению суммарного сдвига фаз. В рассматриваемом случае (рис. 21.23, а) слева от линии дислокации смещения атомов уменьшают сдвиг фаз и амплитудно-фазовая диаграмма приобретает вид разматывающейся спирали (рис. 21.23, б), справа — фазовые углы складываются и спиральная кривая сматывается (рис. 21.23, в). Ясно, что с одной стороны от линии дислокации (слева, для случая рис. 21.23) интенсивность дифрагированных лучей боль-



Рис. 21.23. Схема винтовой дислокации (a) и амплитудно-фазовые диаграммы, построенные для столбиков ячеек ABC (б) и DEF (в), располагающихся слева и справа от линии дислокации: ОО¹ — линия дислокации

ше, чем от неискаженного кристалла, а с другой стороны (где сдвиг фаз увеличивается) она меньше или равна интенсивности лучей, идущих от неискаженного кристалла. Таким образом, в светлопольном изображении дислокация видна как темная линия, расположенная по одну сторону от ядра дислокации. Это справедливо и для других типов дислокаций.

При переходе линии дислокации через полосу экстинкции, связанную с изгибом фольги, знак \overline{s} изменяется (в самой полосе $\overline{s}=0$); соответственно линия, изображающая дислокацию, переходит по другую сторону от ядра дислокации.

Ширина и интенсивность линии изображения дислокации зависят от типа дислокации и произведения \vec{gb} . С увеличением \overline{gb} , т. е. с увеличением индексов отражения (*HKL*), интенсивность этой линии должна возрастать. Однако в этих расчетах не учтено изменение с углом дифракции атомного фактора рассеяния. При $\overline{gb} = 1$ или 2 ширина изображения $\Delta x \approx 1/\pi s$; следовательно, ширина должны увеличиваться с уменьшением s, т. е. с приближением кристалла к отражающему по-



Рис. 21.24. Дислокации в сплаве Fe+3 %Si:

а — дислокационные диполи, расположенные почти параллельно поверхности фольги; б — то же, при ориентировке фольги, при которой линии дислокаций перпендикулярны поверхности фольги (111) (В. Г. Курдюмов)

ложению. Обычно ширина изображений дислокаций-не более 10-20 нм.

Дислокации, расположенные параллельно поверхности фольги (рис. 21.24), имеют однородный контраст, если действует одно только отражение. Если действуют два разных сильных отражения, удовлетворяющих условию $gb \neq 0$, то может наблюдаться двойное изображение. Наклонные дислокации иногда дают осциллирующий контраст того же типа, что и осциллирующий контраст в изображениях дефекта упаковки. Для полного объяснения этого типа контраста изображения дислокации необходимо привлечение динамической теории.

Краевые дислокации, расположенные перпендикулярно поверхности фольги (торчковые дислокации), в положении кристалла, близком к отражающему, видны в виде двух лепестков — темного и светлого. Соотношение контраста зависит от положения кристалла, но направление розетки не изменяется, поскольку оно связано с ориентацией вектора Бюргерса.

Вектор Бюргерса винтовых торчковых дислокаций оказывается параллельным оси зоны всех отражающих плоскостей, если первичный электронный пучок, как обычно, перпендикулярен поверхности фольги (т. е. $g\overline{b}=0$). Однако эти дислокации также дают розетку контраста (рис. 21.24, б), но в отличие от краевых дислокаций направление розетки винтовых дислокаций меняется с изменением действующего отражения (направление розетки перпендикулярно нормали к отражающих ющей плоскости).

Определение вектора Бюргерса основано на том, что контраст у дислокации исчезает или существенно ослабляется, если вектор Бюргерса лежит в отражающей плоскости. Поэтому для определения направления вектора Бюргерса следует, пользуясь гониометрическим механизмом, наклонить объект так, чтобы контраст у данной дислокации исчез. Затем, переходя к электронограмме при данном положении объекта, определяют индексы действующего рефлекса. Для нахождения рефлекса, обусловливающего контраст дислокации, можно также использовать темнопольное изображение, в котором данная дислокация не видна. Для определения направления вектора Бюргерса необходимо знать две плоскости, к которой он принадлежит. Одной из них может быть плоскость скольжения. Эту плоскость выбирают из общих соображений или путем анализа микрофотографии, содержащей след плоскости скольжения.

Для краевой дислокации только при расположении отражающей плоскости перпендикулярно к линии дислокации контраст полностью исчезает, поскольку и основные смещения атомов (вдоль вектора Бюргерса) и так называемые побочные смещения (перпендикулярно плоскости скольжения) лежат именно в этой плоскости. Это соответствует дополнительному (к условию $g\bar{b}=0$) условию исчезновения контраста:

$$(\bar{g}\cdot\bar{b})\cdot\bar{l}=0^*, \tag{21.25}$$

где *l* — вектор направления линии дислокации.

^{*} Для винтовой дислокации $\bar{l} \| \bar{b}$, поэтому достаточным является только условие gb = 0.

Специфический (остаточный) контраст в изображении дислокаций может возникать вследствие анизотропии упругого модуля в кристалле, которая нарушает симметрию смещений атомов вокруг дислокаций. Кроме того, специфический контраст наблюдается в местах выхода линии дислокации на поверхность фольги в результате поверхностной релаксации, которая особенно прояв-



Рис. 21.25. Парные дислокации в сплаве Сu—Al в плоскости скольжения у границы зерна. Расстояние между дислокациями определяется энергней разупорядочения области между дислокациями (частичными) и полем напряжений, действующих в плоскости скольжения (Л. П. Чупятова)

ляется в изображении торчковых дислокаций. Причиной остаточного контраста могут быть также частицы выделений на дислокациях.

Надо иметь в виду, что при изменении вдоль линии дислокации вектора \vec{l} , контраст практически меняется не очень сильно, поэтому условие невидимости дислокации при наличии краевой комасненты вектора Бюргерса также оказывается не очень жестким: изображение краевой дислокации исчезает уже при

 $(\overline{g}\cdot\overline{b})\cdot\overline{l}\leqslant 0,64.$

(21.26)

Определение знака дислокаций необходимо при анализе дислокационных петель (рис. 21.24, а), дислокационных диполей и парных дислокаций (рис. 21.25).

Изображение линии дислокации всегда несколько смещено по отношению к точному положению проекции линии дислокации.

В зависимости от знака вектора Бюргерса дислокации и от типа дислокационной петли (внедрения или вакансионного типа) изображение дислокации оказывается по разную сторону от проекции самой дислокационной линии (рис. 21.26). Однако положение этой проекции заранее неизвестно и решение задачи невозможно без специального анализа с изменением оптических условий (вектора действующего отражения, знака вектора отклонения от вульф-брэгговского положения). При подходящем наклоне объекта, когда изменяется знак вектора несоответствия (\overline{s}) вульф-брэгговскому положению для данного действующего отражения, движение изображений дислокаций с разным знаком векто-







Рис. 21.27. Изменения положения изображений парных дислокаций я дислокационных диполей при наклоне кристалла (а), в случаях точечного контраста (б) и двойных изображений (в)

33-119

ра Бюргерса происходит в разные стороны (рис. 21.26); подобный переход изображения с одной стороны проекции линии дислокации на другую происходит и возле изгибного контура экстинкции.

Выявление парных дислокаций и дислокационных диполей (рис. 21.27) основано на анализе соотношения знаков соседних дислокаций (если знаки противоположны — дислокационный диполь, если знаки совпадают парная дислокация). Если при наклоне фольги движение изображений дислокаций будет происходить в одну сторону, то знаки дислокаций совпадают.

Изображения дислокаций диполя движутся в противоположные стороны, поэтому расстояние между этими изображениями изменяется (рис. 21.27, *a* справа), парные дислокации в упорядочивающемся сплаве имеют одинаковый знак вектора Бюргерса, поэтому их изображения движутся в одну сторону и расстояние между ними не изменяется (рис. 21.27, *a*, слева) (проекции дислокаций на схеме показаны штриховыми линиями, их изображения — сплошными).

Для определения соотношения знаков можно использовать наблюдение контраста между линиями дислокации (при разном знаке упругие поля суммируются, при одинаковом компенсируются (см. рис. 21.24) и сравнение характера осцилляций на изображении дислокаций (рис. 21.27, 6). Сдвоенные изображения дислокаций (рис. 21.27, в) возникают в светлом поле при действии двух сильных отражений.

Определение плотности дислокаций (ρ) наиболее просто осуществляется подсчетом числа пересечений дислокационных линий с поверхностью (верхней и нижней) фольги. Очевидно, число этих точек (N) следует отнести к величине измеренной площади (A) и разделить на два:

$$\rho = N/2A. \tag{21.27}$$

Однако этот метод пригоден только для случая не слишком большой плотности. При больших значениях плотности определяют общую протяженность линий дислокаций в единице объема. При произвольной ориентации этих линий их действительная длина связана с измеряемой длиной их ортогональных проекций соотношением $R = 4 R_{np}/\pi$.

Плотность дислокаций

 $\rho = R/At$,

где t — толщина фольги; A — анализируемая площадь. Для оценки R можно использовать известный метод секущих: подсчитывается число N — пересечений случайных линий общей длиной L с дислокациями на площади A:

$$R_{\rm np} = \pi N A/2L$$
 u $\rho = 2N/Lt$. (21.29)

Этот метод пригоден для оценки плотности дислокаций вплоть до 10¹¹—10¹² см⁻².

Осложнения в определении абсолютных значений плотности дислокаций связаны, во-первых, с потерей дислокаций при утонении, во-вторых, с перекрытием изображений дислокаций в границах блоков и в сплетениях. Кроме того, если действует ограниченное число отражений, часть дислокаций может быть не видна. Поэтому надо фотографировать при разной ориентации фольги или, предполагая статистическое распределение дислокаций по \vec{b} , вносить поправку из геометрического анализа.

Доля видимых дислокаций рвид/р при различных отражающих положениях кристалла:

Отражение <i>HKL</i>	110	111	200	211	220	310-	-311
$\rho_{\text{вид}}/\rho$ в г. ц. к. кристалле $(\overline{b}=a<110>/2)$		1/2	2/3		5/6		5/9
<i>ρ</i> _{вид} / <i>ρ</i> в о. ц. к. кристалле							•
$(\overline{b} = a < 111 > /2)$	1/2		1	3/4	1/2	1	

Границы зерен. Метод дифракционной микроскопии является наиболее информативным в изучении особенностей структуры границ зерен (ГЗ). ГЗ могут содержать различные дефекты, как собственные, присущие данной ГЗ, так и привнесенные в ГЗ в результате различных процессов, происходящих в поликристаллическом материале.

К собственным дефектам относятся, прежде всего, структурные зернограничные дислокации (СЗГД), существование которых в структуре ГЗ обусловлено малым отклонением разориентировок соседних зерен от специальной, обусловленной так называемой решеткой совпадающих узлов (РСУ); вектора Бюргерса СЗГД определяется параметрами этой решетки. На электронномикроскопических изображениях ГЗ с разориентировкой,

(21.28)

близкой к специальной, могут быть видны системы тонких, а точнее слабых по контрасту линий на фоне обычных для изображений ГЗ экстинкционных толщинных полос (рис. 21, 28). Однако подобные же тонкие линии могут быть связаны и с другими особенностями строения ГЗ (например, с топографией поверхности ГЗ). Интерпретация контраста на ГЗ облегчается, если на микро-



Рис. 21.28. Граница зерен в железе при произвольной разориентации. Видны толщинные контуры, привнесенные дислокации и тонкие полосы — ступеньки в местах выхода на границу плоскостей (001) зерна 2 (Л. Г. Орлов, Т. Ю. Скакова)

дифракционных картинах от исследуемых участков ГЗ удается обнаружить экстрарефлексы, связанные со структурой ГЗ¹. Эти эффекты объясняются присутствием в структуре ГЗ правильных сеток СЗГД, дающих периодические искажения.

Период этих искажений определяется по расстоянию экстра-рефлексов от соответствующего матричного рефлекса. Эти периоды хорошо коррелировали с расстоянием между тонкими линиями на электронномикроскопических изображениях.

Структура границ общего типа во многом еще не выяснена. Весьма часто электронномикроскопические изображения никаких особенностей контраста не обнаруживают, кроме обычных толщинных экстинкционных полос. Перспективным методом непосредственного изу-

¹ Carter C. B., Donald A. M., Sass S. L. – Phil. Mag., 1980, v. 41, № 4.

чения структуры ГЗ является метод прямого разрешения, позволяющий разрешить отдельные атомные ряды (см. ниже).

Метод слабого пучка. Анализ дислокаций и наиболее надежное определение вектора Бюргерса обычно проводится при малых значениях g (т. е. при малых индексах действующих отражений) и малых отклонениях от вульф — брэгговского положения. При малых значениях s, т. е. при действии дифрагированных пучков большой интенсивности (сильные пучки), изображения дислока-ций имеют ширину порядка 10 нм, тот же порядок имеет расстояние от области контраста до линии дислокации (или от изображения до точной проекции дислокационной линии). По существу указанные величины (~10 нм) являются характеристикой разрешения обычного метода дифракционной электронной микроскопии в применении к анализу дислокаций, что более чем на порядок хуже разрешения современных приборов. Можно назвать ряд задач, для которых важно улучшить разрешение метода: определение положения дислокаций (например, по отношению к границе зерна); выявление расшепления дислокаций и оценка энергии дефекта упаковки; выявление парных дислокаций (при упорядочении); выявление дисперсных выделений на дислокациях. Для решения этих задач успешно используется так называемый метод «слабого пучка». При использовании слабых действующих пучков (т. е. при больших s) ширина изображения дислокаций снижается до 1 нм. Метод слабого пучка может быть реализован в микроскопах, позволяющих получить темнопольные изображения высокого разрешения.

При больших значениях \overline{s} можно использовать уравнение кинематической теории дифракции. Для кристалла с дефектом, характеризующимся смещением $\overline{R}(z)$, амплитуда дифрагированных лучей $A_g \approx \int \exp [2\pi i (\overline{s}_g z + +\overline{R}(z)\overline{g}] dz$ достигает максимума, когда результирующий фазовый угол

$$2\pi \left(\bar{s}_{g} \, \bar{z} + \overline{R} \, (z) \bar{g} \right) = 0. \tag{21.30}$$

Введем суммарную характеристику отклонения (локального) от вульф — брэгговского положения (se):

$$\bar{s}_{g}\bar{z} + \bar{R}(z)\bar{g} = \bar{s}_{g}z, s_{g} = s_{g} + \frac{\partial}{\partial z}(\bar{R}(z)\bar{g}).$$
 (21.31)

Очевидно, максимальное значение A_g и соответственно максимальная яркость темнопольного изображения будет в изображении той области кристалла, в которой отклонение от вульф-брэгговского положения кристалла, как целого (s_g) , компенсируется локальным поворотом атомных плоскостей, т. е. $\overline{s_g} = 0$ и $(\overline{R}(z)\overline{g})\partial/\partial z = -s_g$.

Как в случае винтовой, так и в случае краевой дислокации градиент смещений $\partial R(z)/\partial z$ изменяется в за-



Рис. 24.29. Схема локальных поворотов для атомных плоскостей, перпендикулярных направлению вектора Бюргерса в случае винтовой (а) и краевой (б) дислокаций (Коккен, Рой, Вилан)

висимости от расстояния до линии дислокаций, достигая максимума в непосредственной близости от линии дислокации (рис. 21.29). Чем дальше кристалла в целом OTстоит от вульф — брэгговского положения (т. е. чем больше sg), тем более круто повернутые атомные плоскости оказываются в вульф -- брэгговском положении И тем ближе область контраста приближается к ядру дислокации. При этом одновременно происходит сужение области контраста (рис. 21.30), так как с приближением более резко изменяется градиент ядру смещений $\partial R(z)/\partial z$. Одновременно с увеличением \overline{s}_g и уменьшением объема отражающего материала происходит и уменьшение интенсивности дифрагированных лучей, формирующих темнопольное изображение, т. е. уменьшается яркость изображения. Поэтому существует практический предел этого приближения области контраста ĸ ядру (около 1 нм).

Найдем положение области контраста в случае винтовой дислокации при $\overline{g} \| \overline{b}$ и заданном для кристалла в целом отклонении $\Delta \vartheta$ от вульф — брэгговского положения. Для винтовой дислокации $R = b \frac{\Psi}{2\pi}$ или R =



Рис. 21.30. Темнопольные изображения дислокационной структуры сплава обычным методом (а) и методом слабого пучка (б) (Г. Томас)

 $= (b/2\pi) \operatorname{arctg}(z/x) \approx (b/2\pi) (z/x)$ и $\partial R/\partial z \approx b/2\pi x = \varepsilon(x)$. Здесь $\varepsilon(x)$ — наклон плоскости, расположенной на расстоянии x от линии дислокации по отношению к ее положению вдали от дислокации $(x \to \infty)$.

Очевидно, изображение дислокации возникает по ту сторону дислокации и на таком расстоянии от дислокации, где локальный наклон атомной плоскости (є) будет равен по абсолютному значению и противоположен по знаку отклонению кристалла в целом от вульф — брэгговского положения, т. е. $\varepsilon = -\Delta \vartheta$. Если $\Delta \vartheta = 1^{\circ}$ ($\approx 0,02$ рад), максимум яркости темнопольного изображения будет удален от ядра на расстояние $x = b/2\pi\varepsilon$. Например, для *d*-железа $|\bar{b}| \approx 2.5 \cdot 10^{-7}$ мм, $x = 2.5 \times 10^{-7}/2 \cdot 3.14 \cdot 0.02 \approx 20 \cdot 10^{-7}$ мм (2 нм).

Применение метода слабого пучка сделало актуальным вопрос о том, каким может быть минимальное расстояние между элементами структуры для получения их



Рис. 21.31. Схемы положения линий Кикучи, рефлексов разного порядка, следа отражающей плоскости (штриховая линия) и положения апертурной диафрагмы (кружки) при использовании слабых пучков, образующих большой (схема а) и малый (схема б) угол с отражающей плоскостью. При всех указанных на схемах положениях апертурной диафрагмы величина отклонения от вульф-брэгговского положения одинакова; $s=\pm 2g \cdot v$ (Хови, Суон)

раздельного изображения. Расчеты показали, что для изображения дислокаций в металлическом кристалле, разделенных расстоянием всего лишь 2,5 нм, колонковое приближение годится безусловно, дислокации изображаются раздельно. Это возможно и при меньших расстояниях между дислокациями, если изображение формируется слабым пучком, составляющим малый угол с отражающей плоскостью (рис. 21.31).

Условия получения темнопольного изображения в слабом пучке выбираются в зависимости от требуемого разрешения. Оптимальными дифракционными условиями (по Г. Томасу) являются:

1. $s_g \ge 2 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ (при $g b \lesssim 2$), при дальнейшем увеличении *s* яркость оказывается слишком малой;

2. $|w_g| = s_g \xi_g \lesssim 5$, при этом с изменением глубины залегания дефекта в фольге вариации контраста достаточно малы;

3. Не должно быть других (систематических или несистематических) сильных рефлексов; в противном случае нельзя для фокусировки использовать светлопольное изображение. Например, для меди при 100 кВ изображение в рефлексе g = 220 получается при $s = \pm 2,2 \cdot 10^{-2}$ Å, если в точном вульф — брэгговском положении будет узел (220) или (660), т. е. n = -1 или +3.

Динамическая теория связывает ширину изображения дислокации (Δx) с эффективным экстинкционным расстоянием ($\xi_g^{3\phi\Phi}$): $\Delta x = \xi_g^{3\phi\Phi}/3$. (21.32)

С этой точки зрения уменьшение ширины изображения дислокаций в методе слабого пучка объясняется уменьшением эффективного экстинкционного расстояния при увеличении отклонения от вульф — брэгговского положения.

Возможно получение изображения дефектов решетки с высоким разрешением в светлом поле по методу отражения высоких порядков¹. Образец ориентируется так, чтобы дифракционная картина содержала систематический ряд рефлексов высокого порядка отражения.

Метод отражения высокого порядка, уступая методу слабого пучка в отношении разрешающей способности, имеет перед ним некоторые преимущества. Поскольку изображение формируется в прямом пучке, интенсивность фона высока, легко осуществляется фокусировка и можно применять короткое время экспозиции. Это позволяет свести к минимуму потери разрешения за счет мехапических вибраций и других факторов нестабильности изображения.

Наиболее подходящим для реализации метода является высоковольтный микроскоп, в котором легко получить дифракционную картину с отражениями высоких порядков, однако для большинства материалов может быть использован и микроскоп с ускоряющим напряжением 100 кВ. Повышение разрешения в методе отражения высокого порядка сопровождается некоторой потерей контраста, поэтому использовать отражения очень высокого порядка становится нецелесообразным.

Механизм повышения разрешения по методу отражения высокого порядка дает динамическая теория для многолучевой дифракции. В двухволновом случае сувеличением порядка отражения экстинкционное расстояние растет, при действии многих отражений эффективное экстинкционное расстояние уменьшается, при этом

¹ Излагается по книге Г. Томаса.

уменьшение тем больше, чем больше рассеивающая способность атомов вещества. Следствием снижения эффективного экстинкционного расстояния является уменьшение ширины изображения дислокации.

21.3. Контраст в изображении включений

Деформационный матричный контраст. Сферическое включение в упругоизотропной матрице создает поле де-



Рис. 21.32. Упругие деформации решетки матрицы:

а — вызваны сферическим включением радиуса r₀; б — ориентация отражающих плоскостей *HKL*; выделены участки атомных плоскостей, ориентация которых точно соответствует условию Вульфа—Брэгга; в — вид изображения

формации сферической симметрии (рис. 21.32). Смещения в матрице.

 $R = \varepsilon r_0^3/r^2$ при $r \ge r_0;$ (21.33a)

$$R = \varepsilon r$$
 при $r < r_0$. (21.336)

Коэффициент є характеризует поле упругой деформации. Если модули упругости матрицы и включения примерно одинаковы и коэффициент Пуассона v = 1/3, то

$$\varepsilon = 2/3\delta, \tag{21.34}$$

где $\delta = (a_{\rm M} - a_{\rm B})/a_{\rm M}$; $a_{\rm M}$ и $a_{\rm B}$ — периоды решеток матрицы и включения. Во всяком случае $1/2\delta \leqslant \varepsilon \leqslant \delta$.

Поскольку смещения в матрице (и в частице) радиальны, атомная плоскость, проходящая через центр включения, не искривляется (смещения атомов лежат в этой плоскости. Поэтому, если кристалл находится возле любого вульф — брэгговского положения, в изображении через центр частицы перпендикулярно g должна проходить область нулевого контраста¹. При изменении действующего отражения соответственно поворачивается область нулевого контраста.

Как и при анализе контраста от дислокаций мы считаем, что кристалл в целом находится возле отражающего положения; тогда где-то в деформированном участке кристалла изгиб плоскостей может привести их в точное вульф-брэгговское положение. При этом интенсивность соответствующих дифрагированных лучей возрастает, а интенсивность электронов прямого пучка, формирующих изображение в светлом поле, соответственно уменьшится. Если деформации, например, в верхней части окрестности включений, т. е. в нижней части столбика AB (рис. 21.32, δ) будут отдалять кристалл от отражающего положения, тогда в верхней части того же столбика те же плоскости окажутся в точном вульфбрэгговском положении. Слева от включения в отражающем положении окажутся нижние участки области искажений. Таким образом сферическое включение, создающее в матрице симметричные радиальные смещения атомов, должно изображаться в виде двух темных дужек.

Если кристалл находится в точном вульф-брэгговском положении, такой характер контраста светлопольного изображения, т. е. уменьшение интенсивности прямого пучка, можно объяснить ослаблением эффекта аномального прохождения (эффекта Бормана) в тех областях кристалла, где смещение атомов имеет компоненту, перпендикулярную отражающим плоскостям; уменьшение интенсивности прямого пучка можно также связать с увеличением интенсивности дифрагированных лучей для тех же областей кристалла за счет того, что в искаженных областях ослабляется эффект первичной экстинкции, и интенсивность дифрагированных лучей в соответствии с кинематической теорией становится пропорциональной квадрату числа ячеек (N²), а не первой степени, как это получается в динамической теории для неискаженных областей кристалла. В зависимости от конкретных условий может действовать тот нли иной механизм. Главными задачами теории является, во-первых, опре-

¹ Под нулевым контрастом понимается равенство интенсивности лучей, формирующих изображение данной области, и интенсивности фона.

деление условий максимального контраста, во-вторых, установление количественной зависимости между распределением интенсивности в изображении и характеристиками нарушения структуры кристалла.



Рис. 21.33. Амплитудно-фазовая днаграмма для колонки кристалла, содержащего включения, раднус которого r_0 существенно меньше толщины кристалла t. Линия aO имеет длину, соответствующую числу ячеек в колонке aO (см. рис. 21.32), линия aO' — то же, но в отсутствие включения (для совершенного кристала)

Подставляя в (21.18) выражение для величины смещения (21.33), получим

$$A_{g} = \frac{i\pi}{\xi_{g}} A_{0} \int_{0}^{1} \exp\left[-2\pi i \left(s_{g} z + \frac{\epsilon r_{0}^{3} |\bar{g}|}{[x^{2} + y^{2} + (v - z)^{2}]^{3/2}}\right] dz, \qquad (21.35)$$

где v — расстояние от поверхности фольги до центра включения. Оценка A_g может быть получена численным интегрированием, но удобнее воспользоваться графическим методом аплитудно-фазовых диаграмм (АФД).

На рис. 21.33 изображены две окружности одинакового радиуса, одна из них — начальная относится к верхней части столбика aA (см. рис. 21.32), вторая — конечная — к нижней части столбика bB. Эти части можно считать свободными от искажений (совершенными), характеризующимися одинаковым и постоянным значением вектора несоответствия вульф-брэгговскому положению (s), поэтому радиусы окружностей, соответствующих $A\Phi Д$, одинаковы и равны $(2\pi |\bar{s}|)^{-1}$. Амплитуда дифрагированных лучей совершенного кристалла не превышает диаметр окружности $A\Phi Д$ $(\pi |\bar{s}|)^{-1}$. Эта амплитуда может возрастать за счет деформации в колонке на участке

524

аОb. Как показано на рис. 21.33, дополнительный угол сдвига фаз а приближает суммарный угол к 2π (участок аО на $A\Phi Д$). Это соответствует увеличению амплитуды дифрагированных лучей от колонки AaO на величину OO'. Легко видеть, что OO'= αaO . Из формул (21.33, 21.34) и рис. 21.32 следует, что максимальное значение смещений R должно быть в колонке AB, примыкающей к включению, при $r \approx r_0$, т. е. $R = \varepsilon r_0$. Для ячейки, расположенной на уровне центра вклю-

Для ячейки, расположенной на уровне центра включения (в точке O) смещение \overline{R} будет практически перпендикулярно отражающим плоскостям ($\overline{R} \| \overline{g}$). Таким образом на участке aO = r фазовый угол а достигает максимального значения

$$\alpha = 2\pi \overline{g} \,\overline{R} = 2\pi \varepsilon \left| \overline{g} \right| r_0. \tag{21.36}$$

Это дает изменение амплитуды

$$00' = \Delta A = a0\alpha = 2\pi e \left| \overline{g} \right| r_0^2. \tag{21.37}$$

Для того чтобы выяснить условия, при которых контраст в изображении частицы будет наибольший, запишем отношение изменения амплитуды ΔA к амплитуде для колонки совершенного кристалла A:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{2\pi\epsilon \left| \vec{g} \right| r_0^2}{(\pi s)^{-1}} = 2\pi^2 \epsilon g r_0^2 s.$$
(21.38)

Из уравнения (21.38) легко получить следующее выражение для относительного изменения интенсивности:

$$\Delta I/I = [(A + \Delta A)^2 - A^2]/A^2 \approx 4\pi^2 \, egr_0^2 \, s. \qquad (21.39)$$

Из этой формулы как будто бы следует, что для повышения контраста выгодно увеличение $|\bar{s}|$, т. е. увеличение отклонения кристалла от вульф — брэгговского положения. Однако при этом должна уменьшиться и интенсивность дифрагированного пучка пропорционально $|\bar{s}|^{-2}$, следовательно $\Delta I \approx 4\pi \epsilon g r_0^2 s I \sim |\bar{s}|^{-1}$ также должно уменьшиться. Поэтому можно считать, что видимость включений будет определяться абсолютной разницей интенсивностей в совершенной части кристалла и в области искажений (ΔI), тогда наибольшее значение $\Delta I \sim |\bar{s}|^{-1}$ должно быть при наименьшем $|\bar{s}|$. Этот вывод подтвердился экспериментальными наблюдениями. При уменьшении $|\bar{s}|$, т. е. в случае приближения кристалла к точному вульф — брэгговскому положению, необходим ана-

лиз с привлечением динамической теории. Такой анализ необходим еще и потому, что в противоречии с кинематической теорией на практике не наблюдали взаимного дополнения светлопольного и темнопольного изображений частиц.

Учитывая, что в динамической области аплитуда дифрагированного луча (максимальная) пропорциональна экстинкционному расстоянию ($A \sim \xi_g/\pi$), получим с учетом (21.37)

$$\Delta A/A = 2\pi \varepsilon g r_0^2 / \xi_{g}.$$

(21.40)

Чтобы частица была видима, отклонение интенсивности в месте максимального контраста от интенсивности фона (совершенной части кристалла) должно превышать некоторую определенную величину. Расчет показывает, что условие видимости частицы определяется отношением

$$|\mathbf{\varepsilon}|\bar{\mathbf{g}}|r_0^2/\xi_g \gg 10^{-2}.$$
 (21.41)

Результаты расчетов для некоторых металлов представлены на рис. 21.34 в виде графика, где линии делят области размеров включений (ro) и относительной деформации (є), при которых включения дают (верхняя часть графика) и не дают (нижняя левая часть) достаточного контраста. Параметрами, которые могут быть изменены при выборе условий эксперимента, являются величина вектора действующего отражения (\overline{g}) и эксстинкционная длина (ξg). Эти величины связаны между собой, но в случае г. ц. к. металлов обычно экстинкционная длина возрастает пропорционально $|g|^2$, поэтому малые |g| почти всегда выгоднее использовать (т. е. выбирать в качестве действующего отражения — отражения с малыми индексами (*HKL*)).

Теоретический анализ в соответствии с опытом показал, что светлопольное изображение сферического включения симметрично, если включение находится в середине фольги (рис. 21.35). Для случая, который иллюстрирует рис. 21.35, структурный фактор частицы не отличается от структурного фактора матрицы, толщина фольги $t=5\xi_g$, радиус $r_0=0.25\xi_g$, глубина залегания частицы $=2.5\xi_g$ (т. е. в средней части фольги) и произведение $\varepsilon g\xi_g = 10.2$, где ε — параметр, характеризующий поле упругой деформации равен относительному удлинению диаметра включения, |g| — модуль действующего векРис. 21.34. Определение возможности обнаружения сферических включений по деформационному контрасту (экстинкционные расстояния взяты для U=100 кВ)



lar, HM

 $\bar{q} = 422$

J AL

Рис. 21.35. Изображения, построенные с помощью ЭВМ для сферического включения в молибдене (а, б) и для сферического включения в а-железе (в, г):

а, в - светлое поле; б, г - темное поле (Lepski)

тора обратной решетки, ξ_g — расстояние экстинкции при данном g.

Светлопольное и темнопольное изображения возле верхней поверхности объекта примерно одинаковы, а возле нижней поверхности — взаимодополняющие, асимметрия яркости темнопольных изображений малых вклю-



Рис. 21.36. Рассчитанные распределения интенсивности (профили изображения) для сферических частиц в зависимости от глубины залегания (z) (слева—светлое поле, справа— темное поле)



Рис. 21.37. Зависимость ширины изображения, нормированной на расстояние экстинкции (B/ξ_g) , от деформации, модуля вектора обратной решетки и радиуса сфернческой частицы $(\lg [egr_0^3/\xi_g^2])$

чений в толстой фольге ($r_0 \ll \xi_g$; $t \gg 3\xi_g$) зависит только от знака є и \overline{g}_{HKL} . Это дает возможность различать включения типа внедрений и типа вакансий (рис. 21.36).

Зная раднус частицы r₀, ширину изображения B, действующий вектор обратной решетки g, расстояние экстинкции при данном положении кристалла ξ_g, можно оценить є и величину расстройки решеток δ . Для этого следует воспользоваться графиком рис. 21.37. Ширина изображения оценивается по относительной интенсивности (ширина 2,20 или 50 % изображения по сравнению с интенсивностью фона), радиус частицы можно оценить по протяженности нулевого контраста ($2r_0$). При визуальной оценке различие в интенсивности в 10—20 % мож-



Рис. 21.38. Анализ контраста в изображении призматических дислокационных петель и дискообразных включения:

a — координатная система; b — зависимость ширины изображения (B/ξ_g) от вектора \overline{b} и угла между плоскостью петли (диска) и вектором $\overline{g}(\phi)$ при разных значениях радиуса петли (диска) $r//\xi_g$

но считать хорошо заметным. В случае не строго сферических частиц (примерно равноосных) следует оценить их объем V и вместо r_0^3 взять $3V/4\pi$.

Анализ контраста, возникающего возле пластинчатых включений при значительном несоответствии решеток только в направлении нормали к плоскости пластины (когерентные выделения), в благоприятных случаях также может дать величину и знак деформации, а при заданной деформации — толщину включения. Частным случаем включений может быть призматическая дислокационная петля, в этом случае анализ контраста позволяет определить направление, величину и знак вектора Бюргерса.

На рис. 21.38 приведены результаты расчетов зависимости ширины области контраста (ширины изображения) от величины вектора Бюргерса дислокационной петли или от величины упругих смещений в матрице, обусловленных несоответствием межплоскостных расстояний матрицы и выделений в направлении, перпендикулярном пластинке. В расчетах принята толщина фольги, равная пяти экстинкционным расстояниям $(t=5\xi_g)$, эффект аномального поглощения характеризуется отношением $\xi_g/\xi_g=0,1$, расчеты для точного вульф-брэгговского положения $\overline{s}_g=0$.

В условиях точной вульф-брэгговской ориентации видимая ширина изображения должна возрастать с увеличением экстинкционного расстояния, т. е. при использовании отражений с большими индексами HKL. Чтобы убедиться в том, что контраст обусловлен деформацией матрицы, следует, получить изображение при разных действующих отражениях: если вектор g параллелен пластинке, деформационный контраст должен исчезать. Для анализа следует оценить угол ψ , выбрать отражение, для которого \overline{g} перпендикулярно пластинке. Далее выбрать участок объекта вблизи от изгибного экстинкционного контура ($\bar{s_g} = 0$) и включение, имеющее симметричное изображение, т. е. расположенное в центральной части сечения фольги. Более точное определение диаметра диска (пластины) возможно в условиях отсутствия сильного деформационного контраста.

С помощью графика рис. 21.38, б определяется b, который в случае плоского когерентного выделения можно рассматривать как эффективный вектор Бюргерса

 $\left| \bar{b}_{a\Phi\Phi} \right| = h\delta,$

(21.42)

где h — толщина пластины; δ — относительная разница межплоскостных расстояний для матрицы и включения.

Очевидно, для полукогерентной частицы появление поверхностных дислокаций по периферии будет давать вектор Бюргерса как для сверхдислокаций.

Анализ деформационного контраста позволяет определить знак \overline{b} или ε , и следовательно, различать включения типа внедрений и типа вакансий. Это возможно, если фольга достаточно толстая ($t \ge 3\xi_g$) и включение достаточно мало (r_0 или $r_l \ll t$, например, $r_l \approx t/10$). Анализ светлопольных снимков осложняется возможным наложением контраста от разных отражений. В темном поле асимметрия зависит от знаков ε и \overline{g} . На позитивных отпечатках темнопольных фотографий (в положениях, близких к вульф-брэгговскому положению, $\overline{s} \approx 0$) изображения включений типа внедрений имеют темную область со стороны положительного направления g и светлую со стороны отрицательного направления g. Для включений типа вакансий должна быть обратная картина.¹



Рис. 21.39. Матричный контраст в изображении включений: а — деформационный контраст; б — экстинкционный контраст в сплавах железа

Деформационный контраст и описываемый ниже экстинкционный контраст характерны прежде всего для дисперсных и изоморфных матрице частиц. Оба типа контраста зависят от свойств матрицы и определяются одним термином матричный контраст (рис. 21.39).

Экстинкционный контраст в изображении включений. Если частица имеет структурный фактор F_{HKL}, бо́льший

⁴ Все это относится к той части изображения, которая соответствует матрице (деформация в матрице).

или ме́ньший структурного фактора матрицы в связи с различиями атомного фактора, то им должны отвечать разные расстояния экстинкции: $\xi = \cos \vartheta / \lambda F_{HKL}$. Для включения размером *h* (по толщине фольги) с известным расстоянием экстинкции $\xi_g^{\rm B}$ в матрице с экстинкционным расстоянием $\xi_g^{\rm M}$ можно рассчитать изменение эффективной толщины объекта при $\overline{s}_g = 0$:



Рис. 21.40. Контраст в изображении частиц в фольге переменной толщины (клин), обусловленный различием структурных факторов включения и матрицы (случай, когда $\xi^{B} > \xi^{M}$)

Включение частиц, размеры которых $h \ll \xi_g^{\mathsf{M}}$, будут изменять интенсивности в большей степени при такой толщине фольги (или в тех участках фольги переменной толщины), когда интенсивность особенно резко меняется с толщиной: $t/\xi_g^{\mathsf{M}} = 1/4$, 3/4 (рис. 21.40. Поэтому следует ожидать существенный дифракционный контраст от пустот, для которых $\xi_g^{\mathsf{B}} = \infty$. По характеру контраста с изменением толщины фольги, можно судить о природе включений (т. е. о соотношении структурных факторов матрицы и включения).

Для наблюдения экстинкционного контраста от включений выгодно использовать возможно более тонкие пленки. Максимальное изменение интенсивности можно оценить, пользуясь выражением

$$\Delta I/I = 2\pi h \left(\frac{1}{\xi_g^{\rm B}} - \frac{1}{\xi_g^{\rm M}} \right). \tag{21.44}$$

Достаточный контраст соответствует $\Delta I/I \approx 0,1$. Расчет для пустот в меди при отражении (111) дает $h_{\min} = 1,5$ нм. В случае включений Со в Си расчет дает $h_{\min} \approx 30$ нм, однако частицы Со видны при гораздо



Рис. 21.41. Контраст включений:

а — выделение карбида типа η в сплаве на основе кобальта (ориентационный контраст); б — выделения интерметаллической фазы в сплаве (контраст полос смещения)

меньших размерах благодаря деформационному контрасту.

Контраст из-за структурного фактора прямо пропорционален толщине включения. Это приводит к заниженной оценке размера сферических частиц из-за резкого уменьшения контраста на их периферии. Затруднения в оценке плотности частиц связаны с резкой зависимостью экстинкционного контраста от локальных условий дифракции: все частицы имеют разный контраст, а при $ş \neq 0$ изображения частиц могут иметь разный контраст в зависимости от глубины залегания и при существенном отклонении от вульф-брэгговского положения контраст вообще исчезает. Поэтому следует фотографировать области, непосредственно находящиеся на изгибных контурах. Целесообразно использовать отражения, соответствующие минимальным значениям ξ_g (малые *HKL*).

Особенностью экстинкционного контраста является взаимная дополнительность светло- и темнопольного (в рефлексе матрицы) изображения, это нарушается в случае значительной абсорбции, но тогда сам контраст будет очень слабым.

Ориентационный контраст. При различной кристаллической структуре выделения и матрицы возникает контраст, который можно назвать ориентационным, поскольку выделение и матрица будут находиться в различном положении по отношению к ориентации, соответствующей точному вульф-брэгговскому положению (рис. 21.41, а). Если частица находится ближе к отражающему положению, чем матрица, то частица будет в светлопольном изображении казаться более темной. В металлических сплавах матрицей обычно является твердый раствор с типичной для металлов кристаллической структурой - г.ц.к., г.к или о.ц.к. Выделение чаше всего представляет собой или упорядоченные фазы (на основе решетки матрицы) или металлические соединения. Число возможных отражений от решетки выделения, как правило, возрастает (благодаря сверхструктурным отражениям, отражениям, связанным с понижением симметрии кристалла или с увеличением периодов решетки). Поэтому обычно частицы новой фазы видны в электронномикроскопическом изображении более темными, но если это связано именно с ориентационным фактором (а не с большим поглощением), то контраст может меняться на обратный при наклоне объекта, а подобные частицы в другой ориентации или в соседних участках объекта оказываются светлыми. На краях изображения очень крупных частиц можно видеть интерференционные полосы типа тех, которые известны в изображении наклонных стыков зерен поликристаллической фольги. Эти полосы параллельны линии пересечения плоскости частиц с поверхностью фольги и являются контурами постоянной глубины; их периодичность по глубине определяется как для толщинных контуров.

Контраст типа полос смещения. Если имеется плос-кое включение, когерентное или частично когерентное с матрицей (рис. 21.42), то величина смещений в матрице в направлении, перпендикулярном плоскости частицы

$$\left|\overline{R}_{\perp}\right| = h\delta - n \left|\overline{b}_{\perp}\right|.$$

Здесь δ — параметр несоответствия решеток включения и матрицы, n — число поверхностных (структурных)



Рис. 21.42. Схема частично когерентной плоской частицы (а) и характерное расположение плоской частицы в фольге, дающее контраст типа полос смещения (б)

дислокаций с компонентой вектора Бюргерса вдоль нормали к плоскости включения (\overline{b}_{\perp} для частично когерентного включения).

Смещения \overline{R}_{\perp} атомных плоскостей матрицы вызывает изменение фазы на угол $\alpha = 2\pi g \overline{R}$. Это дает колебания интенсивности по глубине, т. е. в зависимости от толщины частицы (*h*) и от толщины фольги (*t*). Если при некоторой толщине частицы $|\overline{R}|$ приближается к величине, кратной трансляции решетки, а $g \overline{R}$ — к целочисленному значению, то изменения интенсивности изображения в месте залегания частицы не будет.

Величина смещения \overline{R}_{\perp} влияет на амплитуду изменений интенсивности по глубине, но периодичность этих изменений не зависит от \overline{R}_{\perp} и при s=0 равна $\xi_g/2$. При $\xi_g s=\pm 0,5$ амплитуда этих колебаний становится очень малой, а при $\xi_g s>1$ изменения интенсивности, связанные со смещением, практически исчезают.

(21.45)

При наклонном положении тонкой пластинки к поверхности фольги (см. рис. 21.41, б) колебания интенсивности по глубине проявляются как полосы, направление которых параллельно направлению пересечения пластинки с поверхностью фольги (рис. 21.41, б). Таким образом, контраст оказывается подобным контрасту на дефекте упаковки. В связи с этим часто возникают недоразумения, поскольку в ряде случаев действительно выделение может начинаться с дефекта упаковки в матрице и само выделение может содержать дефект упаковки, однако в общем случае такие изображения могут быть не связаны с дефектами упаковки. Знак \overline{R}_{\perp} может определяться так, как это описывалось для дефекта упаковки.

Очевидно в общем случае смещения \overline{R} не кратны трансляции решетки, и такой компенсации разности хода, которая наблюдается при наложении дефектов упаковки и приводит к исчезновению полосчатого контраста, быть не должно. Таким образом, контраст смещений (число полос) не дает существенно новой информации о выделениях и характеризует свойства матрицы (толщина фольги, эффективное экстинкционное расстояние).

Контраст типа муара. Если образование и рост частиц происходит в структурном соответствии с матрицей, т. е. имеются структурно-соответственные плоскости в решетках матрицы и выделения, то при достаточно большой толщине выделения (соизмеримой с толщиной фольги) возникает картина муара.

В случае когерентных выделений надо ожидать появление полос, связанных с различными межплоскостными расстояниями $d_{\rm M}$ и $d_{\rm B}$ и имеющих период $D==d_{\rm M}d_{\rm B}/(d_{\rm M}-d_{\rm B})$. Полосы будут видны в изображении частицы, если D < l (l- линейный размер частицы). При увеличении размера частицы накопление несоответствия в плоскости раздела частица — матрица может привести к частичной потере кегерентности путем образования дислокации при $l\delta > |\bar{b}|$, где \bar{b} — вектор Бюргерса поверхностной дислокации (дислокации несоответствия).

Величина $|\overline{b}|$ совпадает или близка с периодом (точнее, трансляцией) решетки, поэтому, чтобы увидеть муаровую картину, надо использовать высокие порядки отражения (меньшие d_1). Анализ муаровой картины в светлопольном изображении усложняется при действии нескольких сильных отражений от разных плоскостей, это усложнение легко снимается при переходе к темному полю.

Характерным является присутствие в дифракционной картине сильного рефлекса матрицы и выделения (см. рис. 21.21, *a*). Определение этих действующих рефлексов необходимо для количественного анализа, в част-



Рис. 21.43. Антифазная граница в упорядоченном сплаве СизАи (схема)

ности, из расстояния между этими рефлексами можно оценить период картины муара и сопоставить его с видимым на микрофотографии

$$D = C/|\bar{g}_{\scriptscriptstyle \rm M}| - |\bar{g}_{\scriptscriptstyle \rm B}|$$

(21.46)

где *С* — электронографическая постоянная.

ипорядочивающихся твердых растворов. Анализ Можно назвать три способа электроннооптического выявления упорядочения в твердых растворах: наблюдение сверхструктурных отражений в дифракционной картине; наблюдение границ антифазных доменов в электронномикроскопическом изображении; наблюдение парных (или точнее сложных) дислокаций. Парные дислокации могут возникать не только при установлении дальнего порядка, но и при наличии достаточно сильно выраженного ближнего порядка любого типа (и упорядочения и расслоения), а также при наличии локального дальнего порядка или высокодисперсных частиц упорядоченной фазы. Вместе с тем при очень большой энергии разупорядочения решетки дислокация, идущая вслед за дислокацией, разрушающей порядок, настолько близко к ней подходит, что они сливаются в одну (с удвоенным вектором Бюргерса). Практическая работа по анализу упорядочения путем наблюдения парных (и более сложных) дислокаций состоит в определении векторов Бюргерса по известным методикам.



Рис. 21.44. Изображения доменов в упорядоченных твердых растворах: $a - Cu_3Au; \ b - Co_3Pd$

Границу антифазных доменов можно представить как дефект кристаллической структуры, характеризуемый вектором смещения \overline{R} , который может привести к совпадению решеток соседних антифазных доменов. Так,

для упорядоченной структуры типа $Cu_3Au R = a/2$ <110> (рис. 21.43).

В рамках кинематической теории для колонки кристалла, пересекающей ГАФД, можно записать

$$A \approx \sum_{i} \exp \left[2\pi i \left(\bar{g} + \bar{s} \right) \left(\bar{r}_{i} + \bar{R} \right) \right] \approx$$
$$\approx \sum_{i} \exp \left[2\pi i \bar{g} \, \bar{R} \right] \exp \left[2\pi i \bar{s} \, \bar{r}_{i} \right].$$

Здесь вторая экспонента определяется фазовым уг-лом (Дфсов) для совершенного кристалла при данном отклонении от вульф-брэгговского положения (s); первая экспонента определяется дополнительным фазовым углом δΦ, который и создает контраст. Поскольку вектор \overline{R} должен быть равен полной трансляции решетки, $\delta \Phi = 2\pi g \overline{R}$ будут 0 или значениями то возможными $\pm n\pi$. При этом в случае основных (структурных) отра-жений $\delta \Phi = 0$ или $\pm 2\pi$ (например, для г.ц.к. решетки для отражений с одинаковой четностью индексов HKL), а в случае сверхструктурных отражений $\delta \Phi = 0$ или $\pm \pi$. Контраст от нарушения может возникать толь-ков том случае, если $\delta \Phi \neq 0$ или 2π . Таким образом, можно увидеть ГАФД только в том случае, если имеется под-ходящее сверхструктурное отражение. Для Си₃Аи при $\overline{R} = a/2$ [110] это реализуется при действии отражения (100) или (101); не будет контраста данной границы, если действует структурное отражение (111) или сверх-структурное (001). Очевидно по появлению и исчезно-вению контраста ГАФД при изменении наклона объекта можно определить *R*. Поскольку сверхструктурные отражения обычно имеют сравнительно небольшую интен-сивность, то им соответствуют особенно большие значе-Это объясняет отсутстния экстинкционной длины ξg. вие экстинкционных полос в изображении ГАФД.

Кроме доменов с антифазными границами, обусловленными антифазностью одних и тех же подрешеток в соседних центрах роста упорядоченной фазы (рис. 21.44, *a*), в сплавах, где упорядочение сопровождается изменением формы превращенного объема, могут возникать так называемые упругие домены (рис. 21.44, *б*).

21.4. Некоторые новые применения просвечивающей электронной микроскопии

Прямое изображение кристаллической структуры (фазовый контраст). Лучшие современные электронные микроскопы дают разрешение, достаточное для наблюинтерференционной картины, дения непосредственно связанной c кристаллической структурой объектов. В случае металлов с плотной и плотнейшей упаковками атомов обычно получают лишь изображения одного семейства плоскостей интерференции в виде полос, хотя уже были получены изображения проекций структуры фольги золота в ориентации [001], изображения плоскостей интерференции типа (220) при d/n = 1,44 Ă, а также полосчатая картина для плоскостей (220)фольги меди при d/n = 1,27 Å. Эти изображения получаются от кристалла толщиной около 100 А при строго определенной кристаллографической ориентировке.

Можно назвать следующие области применения, в которых уже получены первые результаты:

1. Анализ дефектов решетки: деформация решетки возле ядра дислокации и в матрице, группировки точечных дефектов, детали структуры границ зерен, двойников и антифазных доменов; удалось наблюдать микродвойники в кремнии, состоящие всего из трех атомных слоев.

2. Выявление локальных особенностей атомного строения: области локального дальнего порядка в упорядочивающихся твердых растворах; области неупорядоченного (аморфного) строения в сложных системах (например, по границам зерен) и области с упорядоченной атомной структурой в аморфных сплавах; области твердого раствора разной концентрации, проявляющейся в локальных отклонениях межплоскостных расстояний от среднего (например, случай спинодального распада твердого раствора).

3. Прямой анализ сложных кристаллических структур и локальных особенностей в этих структурах (политипия, дефекты слойности).

Главным условием образования прямого изображения кристаллической структуры является прохождение через апертурную диафрагму объективной линзы высокого разрешения двух или большего числа сильных
вульф-брэгговских отражений, которые затем интерферируют в плоскости микроскопического изображения. Для того чтобы представить результат интерферен-ции многих дифрагированных пучков как распределение электрического потенциала ($\phi(r)$), надо записать фурье — трансформанту от выражения для атомной функции рассеяния электронов [см. уравнение (19.5)]:

$$\varphi(\bar{r}) = \sum_{l} A_{g} \exp \{2\pi i [\chi_{g}(\bar{r}) + \bar{g}\bar{r}]\}.$$
(21.48)

В записи (21.48) A_{g} — амплитуды дифрагированных пучков для разных \overline{g} , участвующих в формировании изображения, $\chi_{g}(\overline{r})$ — фазовый фактор для каждого пучка g, связанный с его прохождением в кристалле; gr — то же, но для пути луча за пределами образца.

Для луча д в точном вульф-брэгговском положении совершенного кристалла $\chi_g(\bar{r}) = 0$. Интенсивность в изображении

$$I(\bar{r}) \approx |\varphi(\bar{r})|^2. \tag{21.49}$$

Теория пока используется для расчетов изображений совершенных кристаллов, хотя целью наших исследований чаще всего является анализ разного рода нарушений правильной кристаллической структуры.

Выражение (21.48) не учитывает влияния аберраций объективной линзы, которые должны изменять фазовые отношения между лучами, проходящими через разные области объектива. Практически для получения изображения решетки кристаллов микроскоп использу-ется на пределе своей разрешающей способности, и учет аберраций необходим.

В общем случае контраст изображения кристаллической структуры зависит от соотношения интенсивности прямого и дифрагированных пучков. Для случая, когда получаются изображения полос — проекции одного се-мейства плоскостей решетки, как результат интерференции двух пучков, распределение интенсивности

$$I(\bar{r}) = A_0^2 + A_{g_i}^{2!} + 2A_0 A_g \cos 2\pi \left[\chi_g(\bar{r}) + \bar{g} \,\bar{r} \right]. \qquad (21.50)$$

Как следует из (21.50), контраст максимален при $A_g \approx A_0$, что соответствует толщине $t \approx n \pm 0.25$ ξ_g или, что лучше $t \approx \xi_g/4$.

Для того чтобы изображение можно было легко ингерпретировать как изображение кристаллической структуры, кроме указанного выше главного условия необходимо выполнение еще ряда условий. К этим условиям относятся: толщина образца, ориентировка образца, ускоряющее напряжение, апература объективной линзы, коэффициент сферической аберрации объективной линзы, условие фокусировки. Выбор этих условий возможен на основе сопоставления экспериментальных изображений и теоретических изображений, рассчитанных с помощью динамической теории. Из расчетов, в частности, следует, что при ускоряющем напряжении 100 кВ структурный контраст может быть непосредственно интерпретирован как проекция распределения электрического потенциала только при условии, если толщина образца не больше ~ 50 Å.

Ориентировка образца должна быть строго симметричной, что проверяется по интенсивности рефлексов самых высших порядков, видимых на электронограмме. В случаях, когда размер элементарной ячейки мал (многие металлы), целесообразна такая ориентация объекта, когда на электронограмме возникает ряд систематических отражений для определенной системы атомных плоскостей; эти плоскости изображаются в виде полос. Во всех случаях (и при симметричной ориентировке и при действии систематического ряда отражений) центр используемой части дифракционной картины должен быть на оптической оси микроскопа.

Центр апертурной диафрагмы также должен совпадать с оптической осью прибора, а ее размер не должен превосходить размера, определяемого сферической аберрацией объектива и предельным разрешением (например, 3—3,5 Å по точкам).

Фокусировка для получения прямого изображения решетки должна проводиться так, чтобы компенсировать влияние сферической аберрации. Действие инструментальных факторов — сферической аберрации и дефокусировки — выражается в дополнительной разности фаз электронных пучков, попадающих в объектив на разном удалении от оптической оси (разные а или g):

 $\chi_{lpha}^{.}=\pi/\lambda\left(C_{\mathrm{c}\varphi}\,lpha^{4}/2+\Delta flpha^{2}
ight)$ или $\chi_{g}=\pi\lambda g^{2} imes$

imes ($C_{
m cop}$ $\lambda^2 g^2/2 + \Delta f$) (21.51), так как $lpha = 2 \vartheta$ и $\lambda g = 2 \vartheta$

 $(C_{c\phi} - \kappa o \Rightarrow \phi \phi$ ициент сферической аберрации; $\Delta f - g e \phi \kappa y с u \rho o B \kappa a; \lambda - длина волны).$

Из уравнения (21.51) можно получить выражение для оценки оптимальной величины дефокусировки:

$$\Delta f \approx 2.5 \, (C_{c \phi} \lambda / 2\pi)^{1/2}.$$
 (21.52)

Для 100-кВ микроскопа при $C_{c\Phi}$ = 1,8 мм оценка дает $\Delta f \approx 500$ Å. Если оптимальная величина дефокусировки заранее неизвестна, то снимают серию «черезфокусных» микрофотографий. Так, для $d/n \approx 2$ Å и увеличения ~ 500.000 в 100-кВ микроскопе делаются снимки при Δf от —500 до +500 Å через каждые 100 Å*.

Во всех случаях применение метода прямого изображения решетки кристаллов требует очень тщательной юстировки и чистки микроскопа практически перед каждым экспериментом. Сложность в подготовке объекта связана не только с необходимостью получения достаточно тонкого образца, но и с необходимостью получения заданной ориентировки, поскольку применение гониометрического столика не может обеспечить сохранения высокого разрешения.

Применение высоковольтной просвечивающей электронной микроскопии. К высоковольтным принято относить микроскопы с ускоряющим напряжением более 300 кВ. Большинство экспериментальных исследований относящихся к высоковольтной электронной микроскопии (ВВЭМ), проведено с микроскопами, имеющими ускоряющее напряжение 1000 кВ (1 МэВ).

Повышение ускоряющего напряжения в просвечивающем электронном микроскопе дает (или может дать) следующие преимущества: увеличение проникающей способности и возможности исследования более толстых образцов (при 1000 кВ в 2—4 раза более толстых, чем при 100 кВ);

повышение разрешающей способности при исследовании толстых образцов в связи с уменьшением хроматической аберрации (при повышении ускоряющего напря-

^{*} Недофокусировка ($\Delta f > 0$) означает, что линза слабее, т.е. ток в обмотке линзы меньше и фокусное расстояние больше, чем в условиях точной фокусировки; при перефокусировке, напротив, линза сильнее. Точная фокусировка соответствует минимальному контрасту в изображении деталей фона объекта при использовании одного пучка (т.е. при амплитудном контрасте).

жения от 100 до 1000 кВ разрешение, ограничиваемое хроматической аберрацией, улучшается в 20 раз);

принципиальная возможность повышения предельной разрешающей способности (в 2 раза и больше по сравнению с лучшими 100 кВ микроскопами), обусловленная уменьшением роли дифракционной ошибки из-за уменьшения длины волны;

повышение контраста и расширение возможностей исследования благодаря новым дифракционным эффектам (эффект каналирования электронов, эффект критического напряжения, использование отражений высоких порядков);

уменьшение области микродифракции (для 1000-кВ микроскопа до диаметра 400—500 Å):

возможность анализа радиационных повреждений; вместе с тем надо учитывать возможность влияния радиационных повреждений на изучаемую структуру (см. гл. 19).

Возможность исследования более толстых образцов делает метод просвечивающей электронной микроскопии методом анализа реальных материалов, так как при толщинах объекта ~1 мкм его микроструктура (в частности, дислокационная структура) сохраняет структуру массивного материала. При 1000-кВ микроскопе толщина исследуемых образцов А1 может быть до 8—10, Fe до 2—2,5, Cu до 2 и U до 0,4 мкм. Повышение напряжения свыше 1000 кВ не эффективно.

Интересной областью применения высоковольтной электронной микроскопии является наблюдение превращений и структурных изменений в ходе их протекания при нагреве, охлаждении, деформации и т. д. образца непосредственно в камере объекта микроскопа (исслевание «in-situ»). Подобные исследования проводились и в 100-кВ микроскопах, однако ход фазовых превращений и процессы движения дислокаций при пластической деформации могут существенно различаться в массивном материале и в тонких образцах, в основном, из-за влияния поверхности. Возможность исследования сравнительно толстых образцов в высоковольтном микроскопе существенно повысило ценность экспериментов in-situ.

Из перечисленных выше особенностей высоковольтной электронной микроскопии специфический характер носит эффект так называемого критического напряжения.

Критическое напряжение — это ускоряющее напряжение, при котором интенсивность отражений второго (или более высокого) порядка проходит через максимум. Этот эффект является следствием многолучевых взаимодействий. Величина критического напряжения может быть экспериментально измерена (при наличии высоковольтного электронного микроскопа) или рассчитана в рамках многолучевой динамической теории.

Критическое напряжение зависит от межплоскостного расстояния, структурного фактора, а также от дебаевской температуры. Следовательно измерения критического напряжения, которые проводятся на ограниченных объемах материала (диаметр ~ 1 мкм), могут дать информацию о локальном химическом составе. Для этих измерений используется метод электронограмм в сходящемся пучке или метод Кикучи-линий. В методе Кикучи-линий отмечается величина ускоряющего напряжения, при котором исчезают линии Кикучи второго порядка, тогда, как соседние линии сохраняют интенсивность.

Представляет интерес контраст при критическом напряжении: для совершенной части в темнопольном изображении яркость будет особенно низкой, поэтому контраст в изображении дефектов решетки должен быть особенно сильным.

Стр у ктура	Вещество	Отражение	Напряжение, кВ	
			расчет	эксперимент
Г.ц.к.	A1 A1 Cu	222 400 222 400	-/465 -/1010 130/405 280/840	430 325 600
О.ц.к.	Fe Fe W	220 400 220	240/390 1240/1350 80/40	305
Тип алмаза	Si Ge	400 440 440	520/590 —/1440 680/690	1440

Табл	ица	21.1.	Критические	напряжения
------	-----	-------	-------------	------------

¹ Расчет проведен для взаимодействия трех пучков, атомные функции рассеяния вяяты по Томасу-Ферми-Дираку (числитель) и по модели самосогласованного поля (знаменатель). Электронная дифракция в сходящемся пучке. Применение сходящегося пучка является одним из эффективных способов уменьшения размера области дифракции. Кроме того, способ электронной дифракции в сходящемся пучке оказывается наиболее подходящим для измерений интенсивности рефлексов. Это важно, в частности, для измерения критического напряжения в высоковольтной электронной микроскопии.

Ограничение области дифракции системой осветителя достигается при фокусировке источника электронов на объекте. Уменьшение размера освещенной области и одновременно необходимость сохранения достаточной интенсивности приводят к тому, что вместо почти параллельного пучка осветитель дает сходящийся пучок. Вследствие этого в дифракционной картине вместо точечных рефлексов появляются диски. Если угол сходимости меньше, чем удвоенный угол Вульфа-Брэгга, эти диски не перекрываются. Кроме возможности уменьшения области дифракции существенным преимуществом метода дифракции в сходящемся пучке является то, что каждое пятно дифракционной картины представляет точное изображение той области объекта, которая формирует данный рефлекс. Главная сложность в использовании метода связана с тем, что при существенном ограничении освещаемой области объекта происходит ее быстрое загрязнение. Поэтому важно применение средств защиты объекта от загрязнений. Особое преимущество имеют специальные высоковакуумные электронные микроскопы.

Растровая просвечивающая электронная микроскопия. В настоящее время следует говорить о двух видах просвечивающей электронной микроскопии: 1) обычной просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), когда исследуемое поле объекта полностью освещено пучком электронов и поле изображения примерно соответствует (несколько меньше) освещенному полю (~ 1 мкм при увеличении ~ 100.000) и 2) растровой (или «сканирующей») просвечивающей электронной микроскопии (РПЭМ), когда осветительная система микроскопа формирует электронный зонд с предельно малым поперечным размером (около 10 Å), который по заданной про-

ным размером (около 10 А), которыи по заданнои программе обегает исследуемое поле объекта (рис. 21.45). В случае кристаллического объекта регистрируется интенсивность либо в прямом направлении (светлое поле), либо в направлении дифрагированного пучка (темное поле). Таким образом, природа контраста остается той же, что и в обычной просвечивающей микроскопии. Для получения дифракционной картины зонд останавливается в заданной точке объекта и вместо детектора электронов вводится фотопластинка.



Рис. 21.45. Сравнение оптических схем обычного (a) и растрового (б) просвечивающих микроскопов (Г. Томас)

Интерес к этому виду просвечивающей микроскопии возник после того, как удалось создать весьма эфективные источники электронов (термокатод из гексаборида лантана и автоэмиссионный катод), которые позволили получить высокую интенсивность в тонком зонде. Разрешение в РПЭМ не может быть лучше, чем сечение зонда. В настоящее время обычное разрешение для РПЭМ — около 30 Å. Некоторые современные просвечивающие электронные микроскопы снабжаются устройствами, позволяющими получать дифракционные картины и проводить микроанализ с помощью зонда.

Можно назвать три важных преимущества метода РПЭМ по сравнению с ПЭМ:

1. Более высокое разрешение при исследовании толстых объектов. Ограничение толщины объекта в обычной электронной микроскопии связано не только с ограниченной проникающей способностью и уменьшением яркости, но и с тем, что падает разрешающая способность из-за потерь энергии электронов и эффекта хроматической аберрации. В системе РПЭМ нет линз после объекта, поэтому нет потерь в разрешении. В этом отношении РПЭМ при ускоряющем напряжении 100 кВ приближается к возможностям высоковольтных электронных микроскопов. Однако надо учитывать, что при характерной для РПЭМ большой расходимости пучка (а) увеличение толщины образца (t) должно приводить к увеличению эффективного сечения пучка (αt).

2. Уменьшение области дифракции «микро-микродифракция») одновременно сопровождается увеличением угла сходимости пучка электронов, что ухудшает геометрию дифракционной картины. Поэтому при переходе к наблюдению дифракционной картины специально увеличивают сечение зонда, т. е. уменьшают сходимость пучка. Так, при $\alpha \approx 10^{-3}$ рад диаметр области дифракции составляет 200 Å при $\alpha = 10^{-4}$ рад — 0,2 мкм, реально уменьшение области дифракции до размеров порядка нескольких десятков ангстрем.

3. Уменьшение объема вещества, взаимодействующего с пучком электронов при большой интенсивности последнего, является чрезвычайно важным при проведении элементного микроанализа. Этот анализ может проводиться по рентгеновским характеристическим спектрам и по характеристическим потерям электронов; (см. также гл. 19 и гл. 23).

Возможность проведения элементного микроанализа в малых объемах (обычно диаметр 200 Å) является в настоящее время, по-видимому, главным преимуществом растрового просвечивающего микроскопа.

Задания к гл. 21

1. Указать условия, при которых возможно в объяснении контраста электронномикроскопического изображения использовать кинематическую теорию.

2. Назвать характерные проявления динамического рассеяния при изображении совершенного кристалла переменной толщины.

3. Указать какие способы надо применить, чтобы различить контраст полосчатой картины муара и толщинных контуров в изображении плоских включений и экстинкционные изгибные контуры и дислокации.

Глава 22 РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

22.1. Классификация способов микроскопии и принцип растровой микроскопии

В широком смысле слова микроскопия означает видение малых предметов, в узком смысле — видение малых предметов с помощью «микроскопа» — оптического прибора, состоящего из системы линз (по меньшей мере

Рис. 22.1. Принципиальная оптическая схема теневого метода микроскопии (а) и применение линзы для получения источника малой протяженности (б)



двух). Однако принцип такого линзового микроскопа не единственный в микроскопии. Увеличенное изображение предмета можно получить с помощью проецирования: лучи от точечного источника дают теневое изображение объекта на экране, при этом масштаб изображения определяется удалением экрана от предмета (рис. 22.1) четкость изображения (и разрешение) зависит от размера источника (и расстояния l).

Чтобы получить «точечный» источник лучей большой интенсивности для теневого (проекционного) изображения несамосветящихся объектов, можно использовать линзовую систему (рис. 22.1, б). Такая схема применяется, например, в электронографе для получения микроскопических теневых изображений объекта при увеличениях 10—100. Самостоятельное значение имеет эта схема в конструкции теневого рентгеновского микроскопа.

Объектом микроскопического исследования может быть «самосветящийся» источник. Если этот источник имеет разрешаемую (при данной длине волны изображающего излучения) микроструктуру, то при прямолинейном распространении идущих от такого объекта лучей и при достаточно большом отношении расстояния от объекта источника до экрана к размеру этого объекта можно видеть его микроструктуру. Такой способ микроскопии осуществлен в электронном и в ионном проекторах (рис. 22.2).

В ионном проекторе (чаще его называют автоионный микроскоп) удается получить изображение атомной структуры поверхности металлов (лучше всего тяжелых и тугоплавких металлов). При значительном градиенте



Рис. 22.2. Принцип действия ионного проектора (или автоионного микроскопа):

а — оптическая схема (изображение самосветящегося объекта; б — ионизация молекул изображающего газа при столкновениях с поверхностью металла;

1 — образец — металлическое острие с радиусом кривизны около 100А, (высокий положительный потенциал относительно земли); 2 — экран — дно стеклянного баллона, покрытое слоем электропроводящего вещества и флюоресцента (потенциал земли); 3 — поляризованный атом газа (например, «наображающий» газ гелий); 4 — места ионизации атомов газа, характеризуемого особенно высоким градиентом электрического поля; 5 — траектория движения ионов

напряженности электрического поля (объект -- острие с радиусом кривизны 10-5 мм находится под высоким положительным потенциалом, экран — дно стеклянной колбы, покрытое проводящим и флуоресцирующим слоями, имеет потенциал земли) возле неровностей поверхности объекта градиент поля особенно велик. В этих местах происходит преимущественная ионизация молекул газа (инертный газ или водород при давлении 10-9 мм рт. ст.); положительно заряженные ионы движутся к экрану, их распределение по поверхности экрана геометрически подобно распределению неровностей (неоднородностей поля) на поверхности объекта атомного порядка. Разрешение достигает 2—3 А. увеличение порядка 10⁶ (M = R/r).

Способ растровой (или сканирующей) микроскопин в настоящее время приобрел очень широкое распространение. Растровый электронный микроскоп (РЭМ), как и традиционный микроскоп, имеет линзовую систему (рис. 22.3), но функция этой системы состоит в том, чтобы получить пучок электронов предельно малого сечения (зонд), обеспечивающий достаточно большую интенсивность ответного сигнала от участка объекта, на который попадает этот пучок. Разного рода сигналы представляют информацию об особенностях соответствующего участка объекта (рис. 22.4). Размер этого участка (по порядку величины) определяется сечением зонда, который в существующих конструкциях растровых электронных микроскопов может достигать 10— 100 Å.

Чтобы получить информацию о микроструктуре достаточно большой области, которая представляла бы характерную структуру объекта, ответственную за интересующие нас макроскопические физические или механические свойства, зонд заставляют обегать (сканировать) заданную площадь объекта по заданной программе (движется луч по строчкам, образующим квадрат, круг и т. д.)¹.

От того же генератора развертки луча (или генератора сканирования, см. рис. 22.3) работает катодно-лучевая (телевизионная) трубка, яркость электронного луча этой трубки модулируется сигналом от приемника сигналов (например, коллектора вторичных электронов), подаваемого через усилитель видеосигнала. Масштаб изображения на экране катодно-лучевой трубки определяется отношением размера сканирования на поверхности объекта и размера изображения (растра) на

¹ Обегание или по-английски «scanning» объясняет употребление термина «сканирующий электронный микроскоп» и некоторые названия приборов «микроскан», «стереоскан» и т. д. В связи с кристаллографическими исследованиями различают описанное здесь «сканирование по площади», когда угол пучка к объекту сохраняется постоянным и «сканирование по углам», когда луч на одну и ту же точку поверхности объекта попадает под разными углами в заданных интервале и последовательности смены углов. При некотором фиксированном угле наклона пучка контраст между разными деталями микроструктуры может возникать за счет аномального поглощения и отражения электронов, если имеются различия в кристаллической структуре или кристаллографической ориентировке. Соответствующие приспособления имеются только в новейших приборах.



Коллектор электронов



Рис. 22.3. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа (а) и схема системы объектива с малым отверстием нижнего полюсного наконечника (б):

1 — нижний полюсный наконечник; 2 — объективная диафрагма; 3 — стигматор; 4 отклоняющие катушки для сканирования



Рис. 22.4. Изображение поверхности в упругоотраженных (*a*), поглощенных (*б*) и во вторичных электронах (*d*):

а, б — графитовые включения в сером чугуне (×200; шлиф); в-рельеф поверхности излома нержавеющей стали (×1350)





экране. Уменьшение размера участка сканирования приводит к росту увеличения изображения. Предельные увеличения в современных конструкциях РЭМ достигают 150 000—200 000. Разрешающая способность зависит от вида используемого сигнала и вида объекта. Наименьшие значения разрешаемого расстояния 70—100 Å при использовании эффекта эмиссии вторичных электронов. При любом виде используемого для выявления микро-



Рис. 22.5. Разрешение (или полезное увеличение) и глубина резкости в методах световой (/) и растровой электронной микроскопии (//) (линии /_A и /_Б относятся, соответственно, к низкоапертурным и высокоапертурным объективам светового микроскопа)

структуры сигнала характерным является чрезвычайно большая глубина резкости вследствие очень малой апертуры (практически, параллельности) электронного зонда. Глубина резкого изображения объекта оказывается всегда не меньшей, чем размер изображаемого участка в плоскости (рис. 22.5)*.

Устройство электронно-оптической части и камеры объекта РЭМ типа «Стереоскан» показаны на рис. 22.3, б, в.

22.2. Типы контраста в растровой электронной микроскопии

При взаимодействии электронов с веществом в условиях работы РЭМ (ускоряющие напряжения 1—50 кВ) основными являются неупругие столкновения падающих электронов с электронами образца и упругие столкнове-

^{*} Если линейный размер экрана около 100 мм, то при увеличении 10 000 изображаемое поле объекта ≈ 10 мкм, примерно такой же будет и глубина резкого изображения объекта (≈ 1 мкм).

ния с ядрами. В зависимости от электрических свойств объекта (объект может заряжаться, может становиться проводящим и, соответственно, возможны прямые электрические измерения потенциала на образце (точнее, от точки к точке образца по ходу электронного зонда), измерения тока отраженных электронов, тока электронов, проходящих сквозь образец, и тока, обусловленного поглощенными электронами; если образец диэлектрик нет тока поглощенных электронов.

Наиболее универсальное значение имеют регистрация вторичных электронов и регистрация отраженных (или «рассеянных обратно») электронов. Те и другие электроны улавливаются коллектором, установленным возле образца, преобразуются в электрический сигнал, который усиливается и затем направляется к электронно-лучевой трубке, где он модулирует яркость электронного луча, строящего изображения на экране этой трубки (рис. 22.3). Кроме этих обязательных методов анализа современные модели РЭМ имеют (по крайней мере в виде дополнительной приставки) устройства для анализа рентгеновского характеристического излучения с помощью кристалл-анализаторов или бескристальным (энергетическим дисперсионным) методом.

Использование вторичных электронов (ВЭ) и отраженных электронов (ОЭ)

Различия в использовании ВЭ и ОЭ как в отношении разрешающей способности, так и в отношении механизма создания контраста, определяется, во-первых, различиями в их энергии, во-вторых, разной зависимостью их интенсивности от характера объекта.

На рис. 22.6 показаны размеры областей объекта, относящихся к разным эффектам взаимодействия электронного луча с веществом. Падающие электроны имеют энергию порядка 10³ или 10⁴ эВ (обычно до 30—50 кэВ) и поэтому могут проникать на значительную глубину, испытывая упругое рассеяние, и вместе с упруго рассеянными электронами уже в некотором объеме (имеющем, как показали расчеты, каплевидную форму) теряют часть энергии на возбуждение атомов вещества, в результате чего возникает рентгеновское излучение и эмиссия вторичных электронов (а также Оже-электронов). Поскольку энергия вторичных электронов невелика (порядка 10 эВ), то вторичные электроны, образующиеся на значительной глубине, рекомбинируют с ионизированными атомами, и область объекта, которая дает эффект вторичной электронной эмиссии, имеет глубину менее 500Å и диаметр, лишь немного превышающий диаметр электронного зонда. Упруго рассеянные элек-



Рис. 22.6. Области возбуждения в объекте разных процессов взаимодействия электронов с веществом (металл), используемых в электронно-оптических приборах для анализа состава или микроструктуры (а), и те же области, но при разной энергии электронов зонда (б):

I - падающий пучок электронов; 2 - поверхность объекта (мишень); 3 - первичное возбуждение рентгеновских лучей; 4 - граница возбуждения рентгеновских лучей торможения; 5 - область возбуждения вторичного (флюоресцентного) рентгеновского излучения; 6 - область рассеяния рентгеновских лучейи дифракции Косселя; 7 - ток образца; 8 - возможное разрешение для $рентгеновского микроанализатора (<math>R_{\chi}$); 9 - диаметр зонда; 10 - область, от которой регистрируются ОЖЕ-электроны; 11 - ВЭ и РЭ-области, ог которых регистрируются вторичные и упруго рассеянные электроны V_1 ; V_2 - области возбуждения при разном ускоряющем напряжении; $V_2 > V_1$

троны испускаются гораздо бо́льшей областью объекта, размер которой зависит от ряда факторов, но обычно глубина не превосходит 1000Å. На схеме рис. 22.6, а легко видеть, что изображение во вторичных электронах должно иметь гораздо лучшее разрешение, чем изображение в упруго рассеянных (отраженных) электронах. Разрешение во вторичных электронах в современных приборах примерно соответствует поперечнику электронного зонда и может быть лучше 100Å. Разрешение в упруго рассеянных электронах значительно хуже (около 1000Å).

Рентгеновские лучи попадают в анализирующее устройство практически со всего объема объекта, в котором происходит их возбуждение. Эта область изменяется в зависимости от природы объекта и энергии падающих электронов (или ускоряющего напряжения, рис. 22.6, б), достигая глубины около 5000Å (фактически кроме области первичного излучения надо учитывать еще область вторичного характеристического рентгеновского излучения).

Таким образом, только изображение во вторичных электронах дает высокое разрешение, более чем на порядок лучше разрешения светового микроскопа.

Механизм образования изображений во вторичных электронах и в отраженных электронах различен прежде всего из-за различия их энергий. Сетка коллектора (рис. 22.7) может иметь отрицательный потенциал, ĸ٥٠ торый запирает вход вторичным электронам. При положительном потенциале на сетке (100 В) вторичные электроны независимо от первоначального направления эмиссии движутся в направлении к коллектору, образуя бестеневое изображение объекта. При этом получаются изображения таких участков объекта, от которых провести прямую линию к коллектору нельзя (т.е. участков, которые должны бы находиться «в тени». рис. 22.7).

Светооптическая аналогия образования контраста вторичными электронами показана на рис. 22.8 как случай всестороннего освещения. Распределение яркости как в электронно-оптическом, так и в светооптическом изображениях определяется, в основном, наклоном соответствующего участка поверхности, что делает простым восприятие микроструктуры. Эмиссия вторичных электронов за счет многократных процессов рассеяния в объеме материала идет в той или иной мере от всех точек объекта, включая точки, находящиеся в глубинах сложного рельефа. В условиях бестеневого изображения чрезвычайно большой глубины фокуса и высокого разрешения, это дает богатую информацию о самом сложном рельефе поверхности объекта, который создается, например, при разрушении (фрактография), при воз-

556



1

Рис. 22.7. Устройство для регистрации вторичных и отраженных электронов:

1 — сетка; 2 — сцинтиллятор; 3 светопровод; 4 — фотокатод или фотоэлектронный умножитель; 5 — изолятор; 6 — металлический стакан; A — пучок падающих (первичных) электронов; Б — поверхность объекта; В — коллектор



۵

Источник Света Образец б

Упруга-рассеянные электроны





Рис. 22.8. Траектории отраженных (упруго рассеянных—сплошные линии (а) и вторичных—штриховые линии (а) электронов, а также соответствующие светооптические аналогии условий освещения (б, г)

557

действиях на поверхность агрессивных сред, включая обычную технику травления металлографических шлифов.

На упруго рассеянные (отраженные) электроны поле коллектора не действует, и траектория этих электронов носит прямолинейный характер. Резкость теней в изображении может зависеть от степени участия вторичных электронов в формировании изображения, ко-



Рис. 22.9. Зависимость интенсивности отраженных электронов (относительные единицы) от порядкового номера элемента (E_0 =30 кэВ): $\eta \approx \approx 0.015 \pm 0.0115 z$ для $z \leq 30$; $\eta \approx \approx 0.33 \pm 8.94 \pm 10^{-8}$ (z=30) для $z \geq 30$

торое может регулироваться изменением потенциала на сетке коллектора. Число отраженных электронов зависит от атомного номера элементов вещества объекта (рис. 22.9, при изменении атомного номера на 1 отражательная способность вещества изменяется примерно на 1 %). Поэтому можно получить контраст в изображении по химическому составу сложного объекта при плоской (полированной) поверхности шлифа и при отсутствии потенциала на сетке коллектора.

Распределение яркости в изображении ОЭ для полированного и травленого однофазного и сложного объектов схематически представлено на рис. 22.10. В действительности контраст электронных изображений в РЭМ может оказаться более сложным. В формировании изображения участвуют в разной степени и ОЭ и ВЭ, контраст зависит от траектории движения ВЭ, на которую влияют и особенности рельефа образца, и распределение потенциала в камере объекта. От величины и распределения потенциала зависит и число электронов, эмиттируемых разными точками объекта. При этом особенно важным является усиление эмиссии на острых выступах (эти участки в изображении видны особенно образца яркими) и различия потенциала на поверхности объекта, обусловленные особенностями его электрических свойств, электрических свойств пленок и других веществ на поверхности объекта.

Кристаллографический и магнитный типы контраста. Если в основу классификации методов изучения объекта положить не тип регистрируемого сигнала (отраженные электроны, вторичные электроны и т. п.), а особенности природы объекта и механизм контраста, то к рассмотренным выше факторам контраста: химическая природа объекта, рельеф исследуемой поверхности, надо

Ŀ



Рис. 22.10. Анализ коптраста изображения в упрусредствияти и спортористи и поверхность и поверхность однородного по составу объекта; II — рельефиая поверхность неоднородного по составу объекта; <math>III — рельефиая поверхность неодновость однородного по составу объекта; <math>III — рельефиая поверхность неодно $то объекта; <math>A — направление падающего пучка; <math>B = поверхность объекта; B_1$ и $B_2 — детекторы для упругорассеянных электронов; <math>\Gamma — распределение$ $яркости в изображении по сигналам от каждого из коллекторов <math>B_1$ и B_2 ; I = - то же, по сумме и разности сигналов

добавить еще две важные для металлических объектов особенности и, соответственно, еще два механизма образования контраста: контраст каналирования электронов, связанный с кристаллической структурой и ориентировкой, а также магнитный контраст.

Оба вида контраста гораздо слабее, чем топографический (например, для каналирования различия яркости ≈ 5 %), и дают гораздо худшее разрешение (≥ 1000Å). Однако получаемая информация об объекте (особенно о кристаллографической ориентировке) в совокупности с информацией по другим видам контраста может быть очень важной.

Каналирование электронов. Эффект эмиссии электронов — интенсивность и направление отраженных электронов (и вторичных электронов) в случае кристаллического вещества зависит от ориентировки объекта по отношению к падающему пучку электронов. Периодичность расположения атомов кристаллического объекта, определяемая типом кристаллической решетки, его ориентировкой и степенью совершенства, заметно влияет на эмиссионную способность только в достаточно тонком приповерхностном слое объекта. Толщина этого слоя обычно не более 50 нм, проникающая способность используемых в РЭМ электронов гораздо больше, однако для больших объемов кристаллографический эффект смазывается.

Эффект каналирования заключается в появлении системы полос и более или менее четких тонких линий; ширина полос и их расположение закономерно связаны с кристаллической структурой и ориентировкой кристалла. Картинам каналирования подобны линии Кикучи, поэтому их иногда называют псевдо-Кикучи линиями.

В случае достаточно больших монокристальных объектов оказывается возможным судить о кристаллографической ориентировке объекта и о степени совершенства его решетки. В случае мелкозернистого поликристаллического объекта картина каналирования может не возникнуть, однако различия в ориентировках зерен проявляются в разной яркости изображений, как бы отвечающих отдельным элементам (полосам) картины каналирования. Поэтому для получения четких картин каналирования (пригодных для определения ориентировки монокристалла) или наилучшего кристаллографического контраста в изображении поликристаллического объекта надо позаботиться об отсутствии значительных искажений кристаллической структуры, которые могут возникать при подготовке поверхности объекта. В общем случае для определения ориентировки по картинам каналирования требуется индицирование полос. Однако возможно и прямое сопоставление экспериментальных картин с заранее построенными (теоретически рассчитанными) картами, которые в своей основе имеют гномоническую проекцию отражающих плоскостей, т.е. плоскостей почти параллельных направлениям падающего пучка электронов.

Легче всего наблюдать картину каналирования, если объект — крупный монокристалл (например, 5 мм²) и используется малое увеличение (например, 20). В этих условиях обычное сканирование — обегание пучка по большой площади — сопровождается значительными изменениями угла наклона (рис. 22 11) при приведенных условиях — в пределах ±8°. При энергии падающих электронов порядка десятков кэВ, углы Вульфа — Брэгга для плоскостей с малыми индексами в металлических кристаллах около 1—2°. Электроны особенно легко проходят сквозь кристалл, если кристалл находится в вульф-

брэгговском положении; при наблюдении большой области кристалла при указанных выше условиях будут такие участки, которые соответствуют условию Вульфа — Брэгга, рядом с ними в связи с изменениями направления падающих электронов будут участки, где это усло-



Рис. 22.11. Схема, показывающая изменение угла падения или, точнее, угла скольжения по отношению к атомным плоскостям кристалла при сканировании на большой площади (малое увеличение) и образование картины каналирования для монокристалла при угле скольжения, равном Ф_{В-Б}

вие нарушается ($\vartheta > \vartheta_{B-B}$ и $\vartheta < \vartheta_{B-B}$). В направлениях, соответствующих $\vartheta = \vartheta_{B-B}$ для каждой системы плоскостей *HKL*, будет максимальная интенсивность проникающих в объект электронов и, следовательно, максимальная интенсивность эмиссии электронов (обратно отраженных и истинно вторичных). Как следует из рис. 22.11, расстояния на картине каналирования (*D*) связаны с углами (ϑ_{B-B}) простой зависимостью $D \approx \text{tg} \vartheta_{B-B}$ или изза малости ϑ , $D \approx \vartheta_{B-B}$.

Ширина полосы соответствует $2\vartheta_{B-b}$, причем след отражающей плоскости должен проходить посередине полосы. Если увеличение повышается, т.е. уменьшается интервал изменения угла при сканировании по меньшей площади так, что он оказывается меньше $2\vartheta_{B-b}$, то полосы не будет видно.

Более строгое рассмотрение геометрии дифракции приводит к выводу, что условие Вульфа — Брэгга для каждой системы плоскостей HKL справедливо в направлениях, которые идут вдоль направления конуса, ось которого — нормаль к плоскостям HKL, а угол при вершине $180^\circ - 2^\circ$. Пересечение конуса с плоскостью экрана должно иметь вид гиперболы, однако из-за малости углов ^д их можно считать прямыми линиями.

Анализ интенсивности требует обязательного применения динамической теории, в которой используется представление о блоховских волнах (см. рис. 21.16). При точной вульф-брэгговской ориентации данных плоскостей ($\vartheta = \vartheta_{B-B}$) и не слишком большой толщине



Рис. 22.12. Интенсивность отраженных электронов при качании кристалла кремния. Отмеченные углы — углы Ф_{В--Б} для отражений типа *ННО* при энергии падающего пучка 30 кэВ

кристалла амплитуды волн типа I (слабо взаимодействующая с атомами) и типа II (сильно взаимодействующая с атомами) равны. При $\vartheta < \vartheta_{B-B}$ преобладающей оказывается волна II, т.е. электроны преимущественно взаимодействуют с веществом в тонком слое у поверхности (возрастает эмиссия); при $\vartheta > \vartheta_{B-B}$ преобладает волна типа I, т. е. большее число электронов проникает (каналирует) в глубь кристалла (коэффициент вторичной эмиссии и коэффициент отражения уменьшается). Представление о сложности изменений интенсивности в картине каналирования дает рис. 22.12. Этот анализ объясняет сильное влияние на картины каналирования угла расходимости зонда: резкие изменения интенсивности происходят в довольно узком интервале **VГЛОВ**

Современные приборы позволяют получить картины каналирования от участков объекта с поперечным размером ~1 мкм. Для этого в дополнение к сканированию по площадям проводится сканирование по углам. Сканирование по углам можно осуществить с помощью дополнительной отклоняющей системы, которая располагается между конечной объективной линзой и образцом, и отклоняет пучки так, чтобы они пересекались в одной точке на поверхности объекта. Другой способ состоит в смещении точки пересечения сканируемых пучков к плоскости объекта (рис. 22.13).

Для получения информации о кристаллографической ориентировке следует использовать большие углы качания, если необходима информация о совершенстве

Рис. 22.13. Переход от схемы сканирования по площади (a) к сканированию по углам (б):

1 — ограничивающая диафрагма второго конденсора в обычном режиме скавирования; 2 — диафрагма (~100 мкм) для ограничения угла расходимости в режиме сканирования по углу; 3 — диафрагма (~50 мкм) объективной линзы, ограничивающая угол расходимости при обычном сканировании; А — второй конденсор; Б верхние отклоняющие катушки; В — нижние отклоняющие катушки (отключения в режиме сканирования по углам); Г — объективная линза; Д — образец



кристалла, то угол качания может быть меньшим и размер области объекта может быть менее 1 мкм.

Магнитный контраст может быть двух типов: контраст, обусловленный взаимодействием вторичных электронов с магнитными полями рассеяния возле поверхности объекта, и контраст, обусловленный взаимодействием высокоэнергетических электронов внутри объекта с его внутренним полем. Использование того или иного типа магнитного контраста зависит от типа магнитной структуры объекта (рис. 22.14). Контраст первого типа возможен только в случае магнитной структуры, показанной на рис. 22.14, а.

Под действием силы Лоренца происходит заметное изменение траектории электронов, если скорость невелика, т. е. вторичных электронов (рис. 22.15). Домены с противоположным направлением вектора индукции В будут иметь различную яркость; Разрешение составляет обычно несколько микрометров.

Действие магнитного поля внутри материала объекта на траектории электронов иллюстрируется рис. 22.16. Для получения контраста надо, чтобы поверхность образца была наклонена к падающему пучку, причем ось наклона должна быть параллельна направлению векторов В (показан случай 180°—границы). Как видно из схемы рис. 22.16, а, электроны приближаются к поверхности образца при одном направлении В и удаляются в случае противоположного направления В. Очевидно, контраст типа II должен формироваться только теми



Рис. 22.14. Схемы доменных структур возле поверхности материала для случая:

а-одноосного ферромагнетика (кобальт); б — ферромагнетика с кубической структурой (железо, ннкель)





Рис. 22.15. Схема возникновения магнитного контраста первого типа в результате взаимодействия вторичных электронов с полями рассеяния над поверхностью объекта

Рис. 22.16. Схема возникновения магнитного контраста второго типа в результате циклотронного взаимодействия электронов внутри ферромагнетика:

а — правильное расположение: ось наклона вдоль направления векторов намагииченности; б — неправильное расположение: контраст отсутствует, если пучок падает перпендикулярно поверхности

электронами, путь которых внутри материала значителен, т. е. изображения доменов для ферромагнетиков со структурой типа рис. 22.14, б можно получить только в отраженных электронах и в режиме поглощенных электронов. Разрешение — обычное для изображений в отраженных электронах и при достаточно малом размере зонда может быть доведено до величины, соответствующей толщине доменной границы (~ 1000 Å). Контраст типа II резко увеличивается с повышением ускоряюще-

го напряжения. Тем не менее контраст является слабым (например, для железа при E = 30 кВ и угла наклона 55° контраст изображения 180°-доменов составляет всего 0,3%). Поэтому выявление магнитной структуры оказывается возможным при использовании специальных приемов (фильтрация электронов по энергиям и пр.).

22.3. Выбор условий работы РЭМ и подготовка образцов

Выбор режима сканирования. Разрешающая способность РЭМ при использовании вторичных электронов определяется прежде всего сечением электронного зонда. Современные электронно-оптические си-

стемы позволяют получить диаметр пучка электронов порядка 10 Å. Однако существует ряд причин, вынуждающих увеличить диаметр зонда. Одна из них связана с выбором скорости перемещения пучка по объекту — скорости сканирования.

Ток пучка в РЭМ изменяется в широких пределах. Пусть он равен 10-11 Å, что соответствует 108 эл/с. Пусть на образце зонд прочерчивает 1000 линий по площади сканирования, тогда принимая квадратную форму области изображения, число точек изображения 1000×1000=10⁶. В регистрируемом потоке электронов всегда есть статистические флуктуации шума (фона). Если принять 105 электронов для формирования изображения одной точки с удовлетворительным соотношением сигнал/шум, то при точке пучка 10⁸ эл/с и в предположении предельного уровня сигнала, равного току первичного пучка, изображение заданного участка поверхности потребует 1000 с или около 17 мин (10⁵·10⁶=10¹¹ эл/кадр, 10¹¹:10⁸= =10³ с/кадр). Для записи изображения время сканирования может быть большим, однако для визуального наблюдения объекта необходимо время сканирования 1-5 с/кадр, при этом послесвечение экрана обеспечивает непрерывную видимость всех точек сканируемой площади. Это обстоятельство заставляет увеличивать диаметр зонда, что приводит к возрастанию тока пучка и одновременно к ухудшению разрешающей способности.

При малой скорости сканирования возникают затруднения в исследовании динамических явлений в образце (например, при нагреве, деформации и т. д.). Для наблюдения таких явлений используется та же техника, что и в телевидении. Изображение формируется на экране электронно-лучевой трубки монитора, сканирование зонда на образце синхронизировано с разверткой на экране монитора, чередование кадров не заметно для глаз и может использоваться устройство для видеозаписи. Скорость сканирования определяется числом точек в кадре и диаметром зонда, обеспечивающими хорошее соотношение сигнал/шум. Поэтому при использовании телевизионной техники уменьшают число точек (например, 150 000 вместо 1 000 000) и увеличивают диаметр зонда (100 нм вместо 10 нм), при этом время регистрации кадра получается 1/30 с вместо 100—1000 с.

Разрешение при телевизионном сканировании значительно хуже, чем при медленном сканировании.

Объекты исследования и их подготовка. Большая глубина резкости изображения в РЭМ снимает одно очень важное ограничение анализа микроструктуры в светооптическом микроскопе — необходимость подготовки плоскости шлифа. Это открывает широкие возможности для микроскопического исследования естественных поверхностей. Поверхность разрушения может быть не только объектом (целью) излучения, но и средством проявления внутренней микроструктуры — размера и распределения включений и других неоднородностей, выявленных на поверхности разрушения.

При известных обстоятельствах может быть интересным исследование в РЭМ металлографических шлифов после травления для выявления микроструктуры. Это применение РЭМ прежде всего обусловлено гораздо более высоким разрешением во вторичных электронах, чем разрешение светового микроскопа. Кроме того, интересна возможность создания контраста на различиях химического состава фаз (при использовании упруго-рассеянных электронов или характеристического рентгеновского излучения).

Травление очень часто оставляет на поверхности продукты химических реакций (шлаки), которые надо уметь отличать в изображении от деталей микроструктуры, проявляющийся в микрорельефе. При использовании вторичных электронов существенным является неметаллический характер этих шлаков, что приводит к образованию электрических зарядов. Во всяком случае, надо принимать меры к возможно полной очистке поверхности шлифов.

При использовании упругорассеянных электронов важно отделить эффекты, обусловленные рельефом, и эффекты, обусловленные зависимостью интенсивности рассеяния от атомного номера для химически сложного объекта. Для анализа изображения можно использовать твердотельные парные детекторы — полупроводниковые кристаллы, устанавливаемые симметрично относительно электронного зонда над образцом (см. рис. 22.10). Специальное суммирующее устройство позволяет отделить эффекты, обусловленные рельефом, от эффектов контраста, создаваемых различиями в химическом составе.

При исследовании непроводящих материалов наносят металлический проводящий слой (например, серебро) на исследуемую поверхность путем напыления в вакууме. При небольших энергиях пучка (~1 кВ) необходимости в напылении нет. При ускоряющих напряжениях 1—3 кВ можно непосредственно наблюдать такие поверхностные явления как адсорбция и окисление.

Глава 23

ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИКРООБЪЕМОВ И ТОНКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

Из инструментальных методов химического анализа вещества методы, основанные на анализе взаимодействия электронов с веществом, имеют одну общую особенность: электронная оптика фокусирует электронные пучки, падающие на материал, и тем самым ограничивает анализируемый участок материала. В настоящее время удается получать электронный зонд сечением около 1 нм, и выбор действитель-

566

ного размера зонда определяется техническими возможностями реализации того или иного метода анализа.

Преимуществом электронно-оптических методов перед оптической спектроскопией и масс-спектрометрией ионов является то, что электронно-оптические методы являются неразрушающими.

23.1. Микрорентгеноспектральный анализ

Принципы определения элементного состава вещества по характеристическим рентгеновским спектрам были изложены в п. 1 гл. 5. Приборы, предназначенные для рентгеноспектрального анализа в микроскопически малых объемах, получили название рентгеновских микроанализаторов (МАР). (Используют также названия «электронно-зондовый анализатор» или «микрозонд»). Определить состав вещества в микрообъемах по характеристическому спектру можно в некоторых электронных микроскопах.

Устройство и применение микроанализатора. Современная аппаратура позволяет с высокой локальностью (0,5—5 мкм по поверхности и 0,01—5 мкм по глубине), чувствительностью (относительная чувствительность составляет 0,01—0,5 %, что соответствует 10⁻¹³—10⁻¹⁴ и точностью (1—4 % относительных) определить химический состав и характер распределения элементов в микрообъемах материала.

Микроанализатор (рис. 23.1) состоит из электронно-оптической системы для получения узкого пучка электронов (электропная пушка и две электромагнитных линзы); одного или более рентгеновских спектрометров для анализа излучения по длинам волн и интенсивностям; светового микроскопа для выбора участка образца, предназначенного для исследования; устройства для получения растрового изображения объекта с использованием для модуляции интенсивности на экране катодно-лучевой трубки сигнала от спектрометра (интенсивности того или иного рентгеновского характеристического излучения).

Область возбуждения рентгеновского излучения не менее чем в три раза превышает размеры зонда и зависит от ряда факторов (рабочего напряжения, потенциала возбуждений серии, атомного номера материала образца, его плотности).

Рентгеновское излучение от образца попадает в спектрометр, где с помощью кристаллов-анализаторов

происходит его анализ по длинам волн. В связи с тем, что диапазон определения элементного состава широк — от Ве до U ($z=4\div92$), приборы должны быть оснащены набором кристаллов-анализаторов. Для легких элементов, имеющих большие λ , d_{HKL} кристалла должно быть велико (слюда, $d_{HKL}=10,0$ Å; монофталат калия, $d_{HKL}=13,3$ Å; стеарат свинца, $d_{HKL}=49,0$ Å).



Рис. 23.1. Схема рентгеновского микроанализатора:

1 — колонна; 2 — электронная пушка; 3 — конденсор; 4 — конаенсор; ная диафрагма; 5 — объектив; 6 отклоняющие катушки; 7 — объективная диафрагма; 8 — коллектор отраженных и вторичных электронов; 9 — образец; 10 — спектрометр; 11 — счетчик; 12 — кристалл-анализатор; 13 — блок регулировки увеличения; 14 — блок сканирования; 15 — изображение в отраженных электронах; 16 — изображение в характеристическом рентгеновском излучении; 17 — изображение в поглощенных электронах; 18 — счетнорегистрирующее устройство; 19 полупроводниковый детектор; 20 — ЭВМ; 21 — дисплей; 22—окружность Роуланда

Для средних длин волн (1,5—7,0 Å) используют кварц или пентаэритрит (РЕТ),

Применение проточных пропорциональных счетчиков и вакуумных спектрометров позволяет фиксировать излучение с большими длинами волн (λ).

Полупроводниковые детекторы (ППД) имеют значисравнению с пропорциональными тельно лучшее по счетчиками разрешение и могут работать без кристал-(см. гл. 5). Сигнал с предусилителя лов-анализаторов подается в многоканальный амплитудный анализатор (снабженный ЭВМ и видеомонитором), который разделяет сигналы, возникающие от квантов с разной энергией (~150 эВ). Разрешение вполне достаточно для характеристического излучения **уверенного** разделения от соседних элементов (z=10-83) по К-серии. Однако это разрешение значительно хуже достигаемого с помощью кристаллов-анализаторов (~10 эВ).

Пики интенсивности, возникающие на экране видеомонитора, располагаются в зависимости от энергии в эВ. Подключение ЭВМ позволяет сразу получать содержание элемента в процентах (по массе). Важнейшим преимуществом ППД является возможность одновременной регистрации рентгеновского излучения от всех элементов с атомным номером выше, чем у фтора. Использо-



Рис. 23.2. Распределение кобальта в сплаве. ×1500:

а — микрофотография во вторичных электронах, показано включение; тонкая линия — след движения зонда, кривая — распределение концентрации кобальта; б — микрофотография того же места в рентгеновском характеристическом излучении Со

вание ППД конструктивно гораздо проще, чем кристалла-анализатора.

Современные микроанализаторы имеют сканирующее устройство: электронный зонд перемещается по строкам в пределах некоторой площадки образца (1 мм×1 мм при увеличении в 100 раз в приборе «Камебакс»). При этом кристалл спектрометра и счетчик устанавливают в положение для регистрации определенной линии анализируемого элемента (см. рис. 23.1).

Изображения микроструктуры в поглощенных и отраженных электронах дают качественную картину распределения элементов в зависимости от порядкового номера (z). Чем выше порядковый номер, тем ярче выглядят участки с большим средним атомным номером (z) по сравнению с матрицей в отраженных электронах (рис. 23.2).

Для получения истинной картины распределения элементов по образцу, а также для последующего количественного анализа высокие требования предъявляются к поверхности объекта. Образцы должны быть полированными (обычно не травлеными), не иметь ямок и выступов.

Для количественного рентгеноспектрального анализа необходимо знать интенсивность излучения элемента в образце и иметь возможность сравнивать ее с интенсивностью излучения от эталона. Во многих случаях, особенно для металлов, в качестве эталона используют чистые элементы.

Отношение измеряемых интенсивностей рентгеновского излучения данного элемента в образце I_i^* и интенсивности излучения этого элемента от эталона I_i $K_i = = I_i^*/I_i$ характеризует относительное содержание компонентов в сплаве C_i . Распределение по глубине возбуждаемого характеристического излучения описывается функцией $\varphi(\rho z)$, но интегральная интенсивность под кривой $\varphi(\rho z)$ для сплава не пропорциональна концентрации (рис. 23.3).

Кривые $\varphi(\rho z)$ в сплаве и эталоне имеют не только различные площади, но и разный вид и неодинаковую среднюю глубину излучения. Кроме особенностей в условиях возбуждения рентгеновского излучения в случае чистого элемента и в случае сплава, надо учитывать особенности поглощения рентгеновского излучения на пути выхода из объекта. Поглощение рентгеновских лучей зависит не только от длины волны, которая в данном



Рис. 23.3. Распределение по глубине (z) возбуждаемого характеристического излучения

случае постоянна, но и материала объекта. Следовательно, поглощение в сплаве и в эталоне должно быть разным и это является еще одной причиной того, что отношение интенсивностей не дает истинного значения концентрации.

В настоящее время поправку на поглощение рассматривают отдельно, а распределение интенсивности по глубине оценивают с учетом тормозной способности образца и фактора обратного рассеяния электронов. Если образец содержит элементы, мало различающиеся по своим порядковым номерам, существенную роль может играть эффект добавочного флюоресцентного возбуждения.

При возбуждении электронами излучения от элементов с z_1 и z_2 , где $z_1 > z_2$, $hv_1 > hv_2$, наблюдается дополнительное возбуждение элемента с z_2 , что приводит к увеличению интенсивности (суммарной) его характеристического излучения I_i^* . Эффект добавочной флюоресценции всегда наблюдается из-за присутствия непрерывного рентгеновского излучения.

Таким образом, для получения истинного значения концентрации элемента в образце C_i в измеренную величину относительной интенсивности излучения K_i расчетным путем вводится целый ряд поправок, учитывающих различия в поглощении рентгеновских лучей в сплаве в эталоне $f(\chi)$; возбуждении рентгеновских лучей как функции глубины проникновения электронов в образец f(z); усилении характеристического излучения добавочной флюоресценцией f(v). Таким образом:

 $K_i = f(\chi) f(z) f(v) C_i.$

(23.1)

Современные микроанализаторы оборудованы ЭВМ, которая дает возможность не только проводить количественные расчеты, но и управляет работой всего прибора. Некоторые типы микроанализаторов могут работать в режиме растрового электронного микроскопа с разрешающей способностью ≈ 10 нм.

Рентгеновская спектроскопия в растровом электронном микроскопе

Растровый электронный микроскоп и прибор для микрорентгено-спектрального анализа — рентгеновский микроанализатор имеют много общего, начиная от принципиальных электроннооптических схем и кончая системами приставок, позволяющих проводить микроспектральный анализ веществ в РЭМ и получать электронные изображения микроструктуры поверхности объекта в рассеянных электронах в МАР.

Различие между этими приборами определяется их назначением: микроскоп должен давать высокое разрешение, что требует предельного уменьшения диаметра зонда (1—10 нм), анализатор должен иметь высокую чувствительность к вариациям химического состава, и, следовательно требует достаточно больших сечений зонда.

Рентгеноспектральный анализ определяет состав в объеме материала. Это связано с необходимостью использовать для возбуждения характеристических лучей электроны с высокой энергией (потенциал возбуждения K-серии ряда важных элементов 10 кВ), которые при бомбардировке объекта-мишени проникают на значительную глубину. Явление рентгеновской флюоресценции от рентгеновских лучей торможения делает глубину (и объем) вещества, в котором возбуждается анализируемое характеристическое излучение еще большим. В ряде случаев глубина близка к 1 мкм. В связи с этим уменьшение облучаемой площади и ограничение диаметра зонда < 0,1мкм теряет смысл.

Для повышения эффективности анализа и регистрации рентгеновских лучей с помощью кристалл-анализатора очень важно выполнение условий фокусировки: источник рентгеновских лучей (испытуемый образец), кристалл-анализатор и детектор должны располагаться на одной окружности. Однако обычная работа РЭМ движение луча по поверхности объекта не является оптимальной, так как в крайних положениях луча на поверхности объекта (при малых увеличениях) условия фокусировки существенно нарушаются, вследствие чего интенсивность изучения уже не будет однозначно связана с количеством анализируемого элемента. Поэтому при анализе макрообъектов оказывается целесообразным использование механического перемещения образца относительно неподвижного зонда. При использовании ППД такого ограничения нет.

23.2. Спектроскопия Оже-электронов

Механизм Оже-эффекта и характеристика спектра Оже-электронов

Оже-электроны могут быть составной частью сложного спектра вторичных электронов, если энергия первичных электронов достаточно велика, чтобы происходило возбуждение атомов вещества мишени выбиванием электронов с одной из внутренних оболочек. Один из путей возвращения атомов из возбужденного в нормальное состояние связан с возникновением характеристических рентгеновских лучей, другой — с рядом внутренних переходов электронов возбужденного атома, приводящих к эмиссии электронов и к ионизации атома (явление внутренней конверсии или автоионизации).

Пример распределения вторичных электронов по энергии N (E) при бомбардировке поверхности мишени первичными электронами с энергией E_0 схематически показан на рис. 19.6.

Основную часть среди электронов, покидающих поверхность объекта (90%), составляют истинно вторичные электроны. Их энергия составляет несколько электронвольт при полуширине распределения около 10 эВ. На фоне непрерывного распределения вторичных электронов наблюдаются небольшие пики при строго фиксированных для каждого элемента значениях энергии. Эти пики относятся к так называемым Оже-электронам. Их происхождение связано, как и происхождение рентгеновского характеристического излучения, с возбуждением атомов мишени при образовании электронной вакансии на одной из внутренних электронных оболочек.

Если энергия бомбардирующих вещество первичных электронов достаточно велика для выбивания электронов с внутренней электронной оболочки (К, L, М и т. д.), то образовавшаяся вакансия занимается электроном одной из следующих внешних оболочек. Освобождающаяся при этом энергия испускается в виде кванта рентгеновского характеристического излучения (излучательный переход) или расходуется в пределах атома на отрыв (эмиссию) электрона с какой-либо внешней оболочки «Оже-переход». Эти эмиттированные с внешних оболочек электроны называют Оже-электронами. Оба типа перехода атомов из возбужденного в нормальное состояние имеют место одновременно, но с разной вероятностью. Вероятность безизлучательного перехода не зависит от атомного номера (при достаточно больших z), тогда как вероятность перехода с излучением при повышении атомного номера растет пропорционально четвертой степени z. Поэтому для атомов легких элементов относктельная вероятность Оже-переходов составляет примерно 95 %, а для тяжелых (z>70) около 10 %.

Обычно Оже-спектр представляют как первую производную кривой распределения вторичных электронов по энергиям, где пики Оже-электронов проявляются более отчетливо. Так же как и энергии квантов характеристического излучения, Оже-спектры разделяются на серии и группы (рис. 23.4) и могут быть использованы для определения химического состава вещества, а также типа химической связи на поверхности (химическое взаимодействие атомов вызывает сдвиг Оже-пиков).

Энергии Оже-электронов. Серия спектра Оже-электронов определяется типом первичной электронной вакансии, группа — типом вторичных вакансий. Например, если была возбуждена Коболочка, Оже-переход состоит в переходе электрона с L11-уровня на К и последующего испускания электрона с L11-уровня (рис. 23.4). При этом Оже-электрон надо отнести к К-серии и L11L111-группе и обозначить КL11L111. Его энергия определится разностью энергий соответствующих электронных состояний. $E_{Oжe} = E_K - E_{L11} - E_{L111}$.

573

Для элементов с атомным номером z > 20 применяется формула: $E = (E_w)_z - (E_x)z - (E_y)_{z+1}$, где $(E_w)_z$ и $(E_x)_z -$ значения энергии w и x-уровней данного сорта атома z; $(E_y)_{z+1}$ - энергия уровня y в атоме с порядковым номером z+1.

Смысл последнего члена в том, что внешние электроны атома z, лишенного одного из электронов внутренних оболочек, как бы находятся в поле, примерно эквивалентном полю атома z+1 (т. е. учитывается уменьшение экранирующего действия электронов внутренних оболочек по отношению к электронам следующих оболочек).



Рис. 23.4. Схема уровней энергии электронов в атоме S и возможные Оже-переходы

Дальнейшие уточнения связаны с более точным учетом влияния вакансий во внутренних оболочках на энергетические уровни и E_x и E_y . Надо иметь в виду, что экспериментально обнаруживаются Оже-электроны не при всех расчетных значениях энергии. Это связано с действием правил отбора, которые еще не вполне выяснены. Следует также учитывать, что для конденсированных систем, в отличие от изолированных (свободных) атомов, уровни размываются в более или менее широкие энергетические зоны, поэтому кроме некоторой естественной ширины пики Оже-электронов для металлов и сплавов имеют ширину, определяемую энергиями этих зон. Наконец, на значениях энергии Оже-электронов сказывается тип химической связи.

Интенсивность Оже-электронов. Выход Оже-электронов находится в прямой зависимости от интенсивности (или тока) первичного пучка электронов. Энергия первичных электронов определяет возбуждение той или иной серии Оже-спектра, при этом максимальная вероятность образования первичных электронных вакансий достигается при энергии бомбардирующих электронов, примерно втрое превышающей уровень энергии соответствующей электронной оболочки¹. Оптимальные геометрические условия регистрации Оже-электронов отвечают углу падения первичного пучка 70-80° (угол между направлением падающего пучка и нормалью к поверхности), при этом максимальная интенсивность эмиттируемых электронов оказывается в направлении нормали к поверхности мишени. Эти условия связаны с тем обстоятельством, что глубина выхода Оже-электронов из мишени очень мала по сравнению с глубиной проникновения первичных электронов.

¹ Подобное правило имеет место и при определении относительной интенсивности рентгеновских характеристических лучей (см. гл. 5, п. 1).

Экспериментальная техника и применение Оже-электронной спектроскопии

Устройство спектрометра Оже-электронов. Оже-спектрометр представляет собой сверхвысоковакуумную (около 10⁻⁶ Па) камеру, в которой размещается электронная пушка, мишень — анализируемый образец, анализатор вторичных электронов и система очистки поверхности объекта. Спектрометры различаются по принципу действия анализатора. Наибольшее распространение получили спектро-



Рис. 23.5. Схема электронного Ожеспектрометра с использованием тормозящего поля (обозначения даны в тексте)

метры с анализатором энергии при использовании электростатического тормозящего поля. Эта система оказалась особенно удобной потому, что она же может быть использована для анализа дифракции медленных электронов, которая так же, как и Оже-электронная спектрометрия, эффективна при исследовании поверхности.

Мишень *1* на рис. 23.5 может бомбардироваться или электронной пушкой с наклонным направлением луча 2 или пушкой с нормальным направлением луча 3, которая используется для дифракции медленных электронов.

Анализирующая система состоит из трех полусферических сеток 4, 5, 6 и полусферического коллектора 7, который при наблюдения дифракции медленных электронов используется как флюоресцирующий экран. Мишень расположена в центре кривизны сеток и имеет потенциал земли. Сетка 4 ближайшая к мишени, также заземлена, так что в пространстве мишень — сетка поля нет. Вторая сетка имеет переменный потенциал и создает тормозящее поле. Третья сетка, снова находящаяся под потенциалом земли, нужна для уменьшения емкости системы тормозящая сетка — коллектор. На коллектор подается небольшой положительный потенциал, чтобы предупредить вторичную электронную эмиссию с самого коллектора. Если тормозящая сетка имеет потенциал V, то вторичные электроны с энергией, меньшей чем E = cV, будут отталкиваться, а электроны с энергией равной или больше E будут проходить сквозь сетку и попадать на коллектор. Величина тока I(E) будет пропорциональна общему числу электронов, имеющих энергию $\geq E$:

$$I(E) \sim \int_{E}^{\infty} N(E) dE; \qquad (23.2)$$

 $dI(E)/dE = I'(E) \approx N(E)$.

Таким образом, для получения функции распределения электронов по энергиям надо продифференцировать кривую задержки электронов I(E). Для этого дифференцирования используется электронная схема 8, 9, включающая моделирование тормозящего потенциала небольшим по величине синусоидальным напряжением с частотой несколько килогерц (см. рис. 23.5) и синхронное детектирование тока коллектора на основной частоте ω (получение $I'(E) \approx N(E)$) и на частоте второй гармоники 2 ω (получение N'(E)).

Чувствительность и разрешающая способность Оже-спектрометра зависит от амплитуды модулирующего сигнала. Увеличение амплитуды повышает чувствительность регистрации сигнала на второй гармонике, при этом разрешающая способность резко падает. Оптимальная амплитуда равна полуширине измеряемого пика. Разрешающая способность спектрометра данного типа достигает 0,3%.

Расшифровка спектров. Значения энергии Оже-электронов для различных элементов лежат в широком интервале — от нескольких электронвольт до десятков килоэлектронвольт. При возрастании атомного номера элемента в пределах одного периода спектры остаются подобными (если, конечно, энергия первичных электронов достаточно велика для возбуждения одних и тех же серий), но энергия однотипных Оже-электронов уменьшается.

Например, энергия электронов N₅N₆ для Hf (z=72) равна 165 эВ, а для Au (z=79) 139 эВ.

Для легких элементов (кроме H и He) спектры Оже-электронов достаточно просты, лежат в низкоэнергетической области и легко расшифровываются. Для более тяжелых элементов простейшая серия KLL сдвигается в область высоких энергий, где могут быть еще пики, связанные с плазменными колебаниями и характеристическими потерями¹. Однако одновременно появляются пики, соответствующие Оже-переходам KLM, KMM и другие, которые располагаются в удобной для анализа низкоэнергической области.

Применение спектроскопии Оже-электронов. Явления эмиссии электронов в результате внутренней конверсии было обнаружено и получило правильное объяснение в 1925 г. (Пьер Оже). В 1953 г. были зарегистрированы пики Оже-электронов при экспериментальном изучении спектра вторичных электронов и предложен метод Оже-спектроскопии. Однако только в конце 60-х годов метод Ожеспектроскопии получил распространение и признание как уникальный метод анализа химического состава поверхности и распределения химических элементов в самых тонких слоях, примыкающих к поверхности. Развитие и применение метода Оже-электронной спектроскопии, конечно, зависело от уровня техники в приборостроении (Оже-спектрометры требуют такого вакуума в рабочем пространстве, который и сейчас называют «сверхвакуумом»). Однако развитие и распространение Оже-спектроскопни определилось проблемами в науке и технике. Можно в качестве примеров назвать проблемы развития материалов для космической сверхвакуумной техники, получения пленочных материалов и покрытий, в частности, проблему

¹ При изменении энергии первичных электронов: пики Оже-электронов не изменяют своего положения, тогда как пики от плазменных колебаний и характеристических потерь изменяются так же, как *E*₀.
получения сложных по химическому составу материалов в виде тонких пленок, проблемы связи свойств массивных материалов и явлений сегрегации, адсорбции и др.

Основное преимущество метода состоит в малой глубине выхода Оже-электронов благодаря сравнительно малой энергии этих электронов.

На рис. 23.6 представлен вид спектров вторичных электронов в области энергии 30—140 эВ для образцов чистой меди — монокристалл с ориентировкой поверхности (100) и для той же поверхности

последовательного нанесения после золота. Уже для монослоев атомов слоя Ац пик при 72 эВ имеет большую интенсивность, чем рядом расположенный пик меди - семь атомных слоев Аи делают пик меди малозаметным. При глубине выхода исследостоль малой вание поверхности может осложняться адсорбцией газов. Атомно чистую поверхность можно получить расколом



Рис. 23.6. Спектры Оже-электронов от поверхности монокристалла (100) меди до и после нанесения слоев Аu:

1-4, 7 - число слоев атомов Аи

в сверхвысоком вакууме, высокотемпературным подогревом или ионной бомбардировкой с последующим отжигом.

Снятие слоев ионной бомбардировкой может быть использовано при анализе распределения элементов в области вещества, примыкающей к поверхности, или в тонких пленках. Пример такого анализа приведен на рис. 23.7 для пленки сплава нихром, полученной конденсацией из пара на подогретую кремниевую подложку (толщина пленки 25 нм). Кроме неоднородного распределения основных компонентов сплава никеля и хрома, обращает на себя вни-



Рис. 23.7. Спектры Оже-электронов (а) для поверхности:

после снятия слоев 10 и 20 нм пленки (нижняя кривая) сплава нихрома, полученного на кремниевой подложке; б — распределение элементов по глубине пленки мание присутствие кислорода на внешней поверхности и во внешних слоях пленки (до 5 нм) и кремния в объемах, примыкающих к подложке (ниже 15—20 нм). Присутствие атомов Аг связано с тем, что снятие слоев проводилось бомбардировкой ионами Аг (с энергией 1 кэВ при плотности тока 0,15 мкА/мм²). Для изучения распределения элементов в самых тонких поверхностных слоях может быть использована сильная зависимость интенсивности пиков Оже-электронов от угла падения первичных электронов, а также сравнительный анализ интенсивности разных пиков одного и того же элемента.

23.3. Рентгеноэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная или рентгеноэлектронная спектроскопия¹ основана на измерении кинетической энергии фотоэлектронов, испускаемых веществом под действием квантов рентгеновского излучения с известной энергией. Уравнение Эйнштейна для фотоэффекта позволяет определить энергию ионизации или энергию связи электронов: $E_{cs} = hv - E_{KNH}$. В качестве источников рентгеновского излучения (рис. 23.8), используют обычные рентгеновские трубки с анодами из Сu, Cr, Al, Mg, которые дают K_{α} -излучение с энергией 8048, 5415, 1487, 1254 эВ. Для улучшения разрешающей способности спектрометра существенна монохроматизация рентгеновских лучей (с помощью фильтров или кристалл-монохроматоров).



Рис. 23.8. Схема рентгенэлектронного спектрометра:

1 — рентгеновская трубка; 2 объект; 3 — электронный анализатор (или собственно спектрометр); 4 — детектор; 5 — защита от внешнего поля



Рис. 23.9. Схема электронного анализатора электростатического типа:

А — источник электронов (объект); В точка фокусировки электронов с заданной энергией (детектор). В плоскости, перпендикулярной плоскости чертежа, сферические электроды имеют вид сектора с углом ~ 60°

Анализировать можно все элементы, кроме водорода. В существующих конструкциях спектрометров образцы можно охлаждать (например, до температуры жидкого азота) и нагревать на несколько сотен градусов. Главное требование состоит в том, чтобы вещество образца не разлагалось в вакууме.

¹ В литературе используется также термин ЭСХА (или англ. ESCA), т. е. электронная спектроскопия для химического анализа.

Высокий вакуум в приборе (выше 1,3·10-3 Па) важен для того, чтобы исключить рассеяние и потери энергии фотоэлектронов на всем пути их движения, а также обеспечить сохранение чистоты поверхности исследуемого образца, поскольку получаемая информация относится к поверхностному слою вещества, толщиной менее 10 нм*.

Фотоэлектроны попадают в электронный анализатор, где измеряется их кинетическая энергия. Наиболее предпочтительным является электростатистический анализатор типа сферического конденсатора. На рис. 23.9 показан радиус кривизны r_0 эквипотенциальной поверхности, которая служит центральной траекторией для электронов с данной кинетической энергией $E_{\rm кин}$.

В качестве детекторов используют пропорциональные счетчики и фотоэлектронные умножители. Под действием квантов рентгеновского излучения происходит ионизация как внутренних (остовных) электронов атома вещества, так и внешних (валентных) электронов. Интенсивность валентной полосы — спектра в определенном интервале энергии пропорциональна плотности состояний и средней всроятности фотоэффекта для электронов с соответствующими значениями энергии связи. Вместе с методом анализа тонкой структуры рентгеновских спектров метод рентгеноэлектронной спектроскопии дает ценную информацию об электронной структуре металлов Исследованиями рентгенэлектронных спектров и сплавов. химических соединений было показано, что при переходе от элемента к соединению и от одного соединения к другому происходит сдвиг глубоколежащих (остовных) электронных уровней на несколько электронвольт. Чувствительность современных спектрометров составляет 0,6—1,1 эВ, поэтому рентгенэлектронная спектроскопия является методом исследования химической связи. Таким образом, удается не только установить присутствие в образце того или иного элемента, но и судить об его состоянии. Значения Е_{св} для внутренних уровней различных атомов существенно различаются, что позволяет определить качественный элементный состав вещества. Интенсивность линий рентгенэлектронного спектра зависит от концентрации элемента и от ряда других факторов (вероятность фотоэффекта для данного уровня, степень поглощения электронов, выходящих из образца, эффективность детектора). Поэтому для проведения количественного анализа требуется построение градуировочных графиков, обычно имеющих характер пропорциональной зависимости. Минимальное количество определяемого элемента может быть $\sim 10^{-5}$ г (для обнаружения элемента может быть достаточным 10-7-10-9 r).

Линии в спектрах принято обозначать символом химического элемента, за которым следует номер группы и символ подгруппы, к которым относится электрон, а также спиновое число, например, Pt $4f_{7/2}$. Если спиновое число не указано, то данная величина (например, Pt 4f) относится ко всему спин-дублету (Pt $4f_{5/2}$ и Pt $4f_{7/2}$) или к наиболее интенсивной линии (Pt $4f_{7/2}$).

Главная область применения метода в аналитических целях исследование тонких приповерхностных объемов. Дело в том, что

^{*} Прогрев образцов в камере спектрометра позволяет очистить поверхность металлов от окислов, ионная бомбардировка (ионы Ar) снимает поверхностный слой вместе с находящимися в нем примесями.

фотоэлектроны, образовавшиеся в глубине материала объекта, теряют свою энергию по мере движения к его поверхности. Экспериментальные исследования показали, что при $E_{\kappa n\, \rm H} \approx 1000$ эВ толщина изучаемого слоя (95%) регистрируемой интенсивности) составляет 3—5 нм. Подбор величин hv и $E_{\rm cB}$, а также уменьшение угла выхода электронов (угол между поверхностью объекта и щелью спектрометра) позволяет исследовать состав и состояние атомов вещества в слое 1 нм.

Применение метода для анализа окисного слоя иллюстрирует рис. 23.10. В случае окисления металлического хрома вид спектра Сг 2*р* свидетельствует о том, что в слое толщиной 2—3 нм имеются не только атомы Сг в виде окисла Сг₂O₃ (E_{c_B} =576,3 эВ), но и ме-



590 582 574 Ect. 38

таллический Сг (кривая 1). В случае хромистой стали окисный слой содержит атомы Fe и Cr в окисленном состоянии, причем отсутствие линии металлического Cr свидетельствует о том, что под слоем окисла железа рядом с атомами металлического Fe, атомы Cr находятся также в окисленном состоянии.

> Рис. 23.10. Линии 2 р-электронов хрома для образца хрома (1) и стали X13 (2), подвергнутых окислению на воздухе при 250 °С (А. Г. Акимов и др.)

23.4. Масс-спектроскопия вторичных ионов

К локальным методам анализа состава вещества наряду с описанными выше методами рентгеноспектрального анализа и методов электронной спектроскопии относится масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ)*. Главной особенностью метода МСВИ является очень высокая чувствительность — более 10⁻⁷ %. Минимальный объем образца, необходимый для анализа 10⁻¹⁴ см², глубина анализируемого слоя 10⁻² мкм. Первичный нонный пучок может быть сфокусирован в зонд малого сечения; в свою очередь фокусировка вторичных ионов может дать ионное изображение бомбардирусмой поверхности. Масс-спектрометрическая фильтрация этого изображения дает картину распределения ионов определенного типа по поверхности объекта. Форсируя режим бомбардировки, можно удалять поверхностные слои и проводить послойный анализ.

Чувствительность метода неодинакова для разных элементов в соответствии с различиями коэффициента вторичной ионной эмиссии. Этот коэффициент оказывается максимальным у Al, Mg у щелочных и редкоземельных металлов, минимальным — у тяжслых и благородных металлов. Бомбардировка иопами активных газов (в частности, кислорода) резко усиливает вторичную эмиссию. Очистка поверхности и использование сверхвысокого вакуума снижает эмиссию. Эмиссия положительных ионов в случае сплавов за-

^{*} В английской аббревиатуре «SIMS».

висит от структурного состояния, это затрудняет количественный элементный анализ, однако это обстоятельство может быть полезным для анализа многофазных материалов.

Установка для МСВИ включает источник ионов, камеру объекта и масс-спектрометр. Можно выделить два специальных типа установок—установки для изучения поверхностных явлений типа адсорбции, окисления, в которых должен быть создан сверхвысокий вакуум, и установки, снабженные фокусирующим устройством для локального анализа — ионный микрозонд и ионный микроскоп-микроанализатор.

В качестве источников ионов чаще применяют дуоплазмотроны с холодным катодом, в которых можно получать как положительные, так и отрицательные ионы. Особенно важна возможность получения очень чистых потоков отрицательных ионов иода из аргониодной газовой смеси. Чистота первичного пучка предупреждает неконтролируемые химические процессы усиления эмиссии и имплантацию примесей в ходе самого анализа.

Пространственное разрешение ограничено рассеянием бомбардирующих ионов по мере их проникновения в образец. Для большинства установок эта величина составляет 0,1—0,2 нм. Предельная локальность для ионного микроанализа может достигать 10 нм. Однако существенным фактором, ограничивающим разрешение, является зависимость чувствительности метода от диаметра зонда. Поскольку анализируемая площадь объекта пропорциональна квадрату диаметра зонда, то для сохранения того же объема распыляемого в ходе анализа вещества при уменьшении диаметра зонда требуется соответствующее увеличение толщины распыляемого слоя вещества. Так, если диаметр зонда уменьшается в 10 раз, то толщина этого слоя должна быть увеличена в 100 раз.

Особенностью метода МСВИ является сочетание в одном процессе и зондирования вглубь материала и формирования используемого для анализа сигнала. При бомбардировке поверхности многокомпонентного объекта сначала происходит вырывание компонента с большим коэффициентом эмиссии. Это приводит к обогащению поверхности другими компонентами. На установившейся стадии распыления процесс контролируется скоростью распыления самого труднораспыляемого компонента. Вторичные ионы испускаются из нескольких монослоев, так что послойное разрешение в пределе достигает около 1 нм. Послойное разрешение зависит от скорости распыления, поскольку объем распыляемого материала ограничивает пределыую чувствительность. Ниже приведены скорости распылния и некоторых металлов при плотности тока 0,01 мА·нм⁻² и энергии первичных ионов 10 кэВ.

Элемент v, нм/с	•	•	•	•	•	Be 4,75	A1 4,30	V 3,80	Cu 3,80	Ni 3,35	Fe 3,25
Элемент v, нм/с	•	•	•	•	•	Cr 3,10	M 2,2	o 70 2	Ti ,45	Nb 2,14	Ta 1,70

Из этих данных следует, что при постоянном времени тракта измерения 0,5—1 с можно получить послойное разрешение 1—2,5 нм.

При оценке послойного разрешения (Δz) следует учитывать минимальные концентрации элемента и необходимую точность количественного определения, а также изменения характера микроструктуры и рельефа поверхности объекта под действием ионной бомбардировки.

Осложняющим эффектом может быть явление атомного перемешивания, когда первичные ионы генерируют радиационные дефекты и вызывают искажение концентрационного профиля в исследуемом материале. Этот эффект тем сильнее, чем выше энергия первичных ионов; при 10 кэВ эффект перемешивания практически не проявляется.



Рис. 23.11. Концентрационные профили напыленных пленок из никель—марганецтитановой бронзы при разной скорости осаждения, нм/с: a - 1.8; 6 - 6.8 (М. А. Васильев и др.)

Для иллюстрации возможностей метода МСВИ на рис. 23.11 представлены концентрационные профили для компонентов пленок, образованных на ситалле при испарении сплава БрНМц 5-2-0,1.

Стандартные символы элементов симметрии



37a*

1

Число кристаллографически идентичных плоскостей Р

Система класс	Совокупность	Р
Триклинная 1.1 Моноклинная т, 2, 2/т	{hkl} {hkl {hk0} {001}	2 4 2
Ромбическая 2тт, 222, ттт	$\{hkl\}$ $\{100\}, \{010\}, \{001\}$ $\{0kl\}, \{h0l\}, \{hk0\}$	8 2 4
Т етрагональная 4, 4, 4/m	{ <i>hkl</i> } {001} { <i>hk</i> 0}	8 2 4
42m, 4mm, 422, 4/mmm	{hkl} {001} {100}, {110} {hk0}, {0kl}, {hh1}	16 2 4 8
Кубическая 23, тЗ	{ <i>hkl</i> } {100} {111} {0 <i>kl</i> }	24 6 8 12
Кубическая		
43 <i>m</i> , 432, <i>m</i> 3 <i>m</i>	$ \{ \begin{array}{l} \{hkl\} \\ \{100\} \\ \{111\} \\ \{110\} \\ \{0kl\}, \ \{hhl\} \end{array} \right. $	48 6 8 12 24
<i>Тригональная</i>		
3, 3	${hk.l}{00.1}$	6 2
3 <i>m</i> , 32, 3 <i>m</i>	{ <i>hk.l</i> } {00.1}	12 2
Гексагональная		
6, 6, 6 / <i>m</i>	${hk.l}{00.1}$	12 2 6
62m, 6mm, 622, 6/mmm	$ \begin{cases} hk.l \\ \{00.1\} \\ \{11.0\}, \{\overline{11}.0\} \\ \{hk.0\}, \{\overline{hh}.l \} \end{cases} $	24 2 6 12

Примечание. Тригональная система дана в гексагональной установке.

(µ1¥1]1)	$\{h_2k_2l_2\}$	Угол ме	жду плоск	остями (h ₁ k ₁ криста	11) и {h ₂ k ₃ l лле	в) в кубиче	ском
100	100 110 111 210 211 221 311	0° 45° 54°44' 26°34' 35°16' 48°11' 25°14'	90° 90° 63°26' 65°54' 70°32' 72°27'	90°			
110	110 111 210 211 221 311	0° 35°16' 18°26' 30°1' 19°28' 31°29'	60° 90° 50°46' 54°44' 45° 64°47'	90° 71°34' 73°13' 76°22' 90°	90° 90°		-
111	111 210 211 221 311	0° 39°14' 19°28' 15°48' 29°30'	70°32' 75°2' 61°52' 54°44' 58°30'	90° 78°54' 79°58'			
210	210 211 221 311	0° 24°6' 26°34' 19°17'	36°52' 43°5' 41°49' 47°36'	53°8′ 56°47′ 53°24′ 66°8′	66°25' 79°29' 63°26' 82°15'	78°28′ 90° 72°39′	90° 90°
211	211 221 311	0° 17°43' 10°8'	33°33′ 35°16′ 42°24′	48°11' 47°7, 60°30'	60° 65°54′ 75°45′	70°32' 74°12' 90°	80°24' 82°12'
221	221	0°	27°16′	38°57′	63°37′	83° 37′	90°
311	311	0°	35°6′	50°29 '	6 2° 58 ′	84°47′	

١

Углы между плоскостями кристалла кубической системы

è

Основные формулы кристаллографии

Принятые сокращения:

$$s_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha; \quad s_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$s_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta; \quad s_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$s_{33} = a^2 b^3 \sin^2 \gamma; \quad s_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$$

$$Rhomb = (k_1 l_2 + k_2 l_1 + l_1 h_2 + l_2 h_1 + h_1 k_2 + h_2 k_1)$$

$$rhomb_i = (h_i k_i + k_i l_i + h_i l_i)$$

$$Cub = (h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2)$$

$$cub_i = (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)$$

Межплоскостное расстояние d

Кубическая система $\frac{l}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} - .$ Гексагональная система $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{R^2}{c^2}.$ Тетрагональная система $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{c^2} + \frac{l^2}{c^2}$. Тригональная система $\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2 \alpha + (hk + kl + hl) 2(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (l - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}.$ Ромбическая система $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{a^2}$. Моноклинная система $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{h^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{l^2 \ln \cos \beta}{a c \sin^2 \beta}.$ Триклинная система $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{1/2} \left(s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{23}kl + 2s_{13}hl \right).$ Период идентичности І вдоль прямой [иоw] Кибическая система $I_{umm} = a \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$.

Гексагональная система

$$I_{uvw} = a \sqrt{u^2 + v^2 - uv + \frac{c^2}{a^2} w^2}$$
.

Тетрагональная система

 $u^2 + v^2 + \frac{c^2}{r^2} w^2$. Iuvw = aТригональная система $I_{unm} = a \sqrt{u^2 + v^2 + w^2 + 2(vw + wu + uv)\cos\alpha}.$ Ромбическая система $I_{uvm} = \sqrt{a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2}.$ Моноклинная система $I_{max} = \sqrt{a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2 + 2caw u \cos \beta} \,.$ Триклинная система $I_{unu} = \sqrt{a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2 + 2b c v w \cos \alpha + 2c a w u \cos \beta + 2a b u v \cos \gamma}$ Расстояния в ячейке между узлами с базисами x_iy_iz_i и x_ky_kz_k Кибическая система $r_{lk}^{2} = \left[(x_{i} - x_{k})^{2} + (y_{i} - y_{k})^{2} + (z_{i} - z_{k})^{2} \right] a^{2}.$ Гексагональная система $r_{i,k}^{2} = a^{2} \left[(x_{i} - x_{k})^{2} + (y_{i} - y_{k})^{2} - (x_{i} - x_{k}) (y_{i} - y_{k}) \right] +$ $+ c^2 (z_1 - z_b)^2$. Тетрагональная система $r_{i,k}^{2} = \left[(x_{i} - x_{k})^{2} + (y_{i} - y_{k})^{2} \right] a^{2} + (z_{i} - z_{k})^{2} c^{2}.$ Тригональная система $r_{lk}^2 = a^2 \{(x_i - x_b)^2 + (y_i - y_b)^2 + (z_i - z_b)^2 + (z_i - z_b)^$ $+ 2 \cos \alpha [(x_i - x_k) (y_i - y_k) + (x_i - x_k) (z_i - z_k) +$ $+(y_{i}-y_{k})(z_{i}-z_{k})]\}.$ Ромбическая система $r_{ik}^2 = (x_i - x_b)^2 a^2 + (y_i - y_b)^2 b^2 + (z_i - z_b)^2 c^2$ Моноклинная система $r_{lb}^2 = (x_1 - x_b)^2 a^2 + (y_1 - y_b)^2 b^2 + (z_1 - z_b)^2 c^2 +$ $+2(x_i - x_h)(z_i - z_h) ac \cos \beta$

587

Триклинная система $r_{ik}^{2} = (x_{i} - x_{k})^{2} a^{2} + (y_{i} - y_{k})^{2} b^{2} + (z_{i} - z_{k})^{2} c^{2} + 2 (y_{i} - y_{k}) (z_{i} - z_{k}) bc \cos \alpha + 2 (x_{i} - x_{k}) (z_{i} - z_{k}) ac \cos \beta + 2 (x_{i} - x_{k}) (y_{i} - y_{k}) ab \cos \gamma$

Объем ячейки

Кубическая система

$$V = a^3$$

Гексагональная система
 $V - a^2c \sqrt{3}/2 = 0,866a^2c$
Тетрагональная система
 $V = a^2c$
Тригональная система
 $V = a^3 \sqrt{1-3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha}$.
Ромбическая система
 $V = abc$.
Моноклинная система
 $V = abc$.
Моноклинная система
 $V = abc \sqrt{1-\cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$.
Площадь S_{hkl} элементарной петли плоской узловой сетки (hkl)
Кубическая система
 $S_{hkl} = a^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$.
Гексагональная система
 $S_{hkl} = a \sqrt{h^23c^2 + k^2c^2 + l^23a^2}$.
Тетрагональная система
 $S_{hkl} = a \sqrt{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2}$.
Тригональная система
 $S_{hkl} = a^2 \sqrt{\sin^2 \alpha [h^2 + k^2 + l^2] + 2(\cos^2 \alpha - \cos \alpha) (hk + hl + kl)}$.
Ромбическая система
 $S_{hkl} = \sqrt{h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2 + l^2a^2b^2}$.
Моноклинная система
 $S_{hkl} = \sqrt{h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2 \sin^2 \beta + l^2a^2b^2 - 2hlab^2c \cos \beta}$.

Триклинная система

ł

$$S_{hkl} = \int \begin{pmatrix} h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + \\ + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \\ + 2hlab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \\ + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha). \end{pmatrix}$$

Угол φ между плоскими узловыми сетками $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2i_2).$

Кубическая система

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{\left[h_1^2 + k_1^2 + l_1^2\right] \left[h_2^2 + k_2^2 + l_2^2\right]}}$$

Гексагональная система

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left[h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2\right] \left[h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^3}{c^4} \frac{l_2^2}{c^4}\right]}}$$

Тетрагональная система

$$\cos \varphi = \frac{\frac{1}{a^2} (h_1 h_2 + k_1 k_2) + \frac{1}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left[\frac{1}{a^2} (h_1^2 + k_1^2) + \frac{l_1^2}{c^2}\right] \left[\frac{1}{a^2} (h_2^2 + k_2^2) + \frac{l_2^2}{c^3}\right]}}$$

Тригональная система

$$\cos \varphi = \frac{Cub \cdot \sin^2 \alpha + Rhomb \times}{\sqrt{[cub_1 \cdot \sin^2 \alpha + 2(rhomb_1(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)] \times \cdots}} \times \frac{\times (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{\cdots [cub_2 \cdot \sin^2 \alpha + 2rhomb_2(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)]}.$$

Ромбическая система

$$\cos \varphi = \frac{\frac{-h_1h_2}{a^3} + \frac{k_1k_2}{b^2} + \frac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\left[\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right] \left[\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^3} + \frac{l_2^2}{c^3}\right]}}.$$

Моноклинная система

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_{1}h_{2}}{a^{2}} + \frac{k_{1}k_{2}}{b^{2}}\sin^{2}\beta + \frac{l_{1}l_{2}}{c^{2}} - \frac{}{k_{1}}}{\sqrt{\left[\frac{h_{1}^{2}}{a^{2}} + \frac{k_{1}^{2}}{b^{2}}\sin^{2}\beta + \frac{l_{1}^{2}}{c^{4}} - \frac{2h_{1}l_{1}}{ac}\cos\beta\right]} \times \cdots + \frac{\cos\beta}{ac}(l_{1}h_{2} + l_{2}h_{1})}{\sqrt{\left[\frac{h_{2}^{2}}{a^{2}} + \frac{k_{2}^{2}}{b^{2}}\sin^{2}\beta + \frac{l_{2}^{2}}{c^{2}} - \frac{2h_{9}l_{2}}{ac}\cos\beta\right]}} \cdot \frac{}{\sum \left[\frac{h_{2}^{2}}{a^{2}} + \frac{k_{2}^{2}}{b^{2}}\sin^{2}\beta + \frac{l_{2}^{2}}{c^{2}} - \frac{2h_{9}l_{2}}{ac}\cos\beta\right]}{\sqrt{\frac{1}{h_{1}k_{1}l_{1}}}} \cdot \frac{1}{J_{n,k,l_{1}}}F, \frac{F}{k} + \frac{h_{1}h_{2}b^{2}c^{2}\sin^{2}\alpha + k_{1}k_{2}a^{2}c^{2}\sin^{2}\beta + l_{1}l_{2}a^{2}b^{2}\sin^{2}\gamma + \frac{1}{2}ab^{2}c(\cos\gamma\cos\alpha - \frac{1}{c}\cos\beta)(h_{1}l_{2} + l_{1}h_{2}) + a^{2}bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)(k_{1}l_{2} + l_{1}k_{2})}{\sqrt{\frac{1}{\mu_{1}^{2}} + v_{1}^{2}h_{2}^{2}} + \frac{u_{1}w_{2}}{\sqrt{\frac{1}{\mu_{1}^{2}} + v_{1}^{2}h_{2}^{2}}} \cdot \frac{1}{\sum Vac} \psi aesdy yarobus unpressinguma (u_{1}v_{1}w_{1}) n (u_{2}v_{2}w_{2})}{\sqrt{\frac{1}{\mu_{1}^{2}} + v_{1}^{2} + w_{1}^{2}} \sqrt{\frac{1}{\mu_{2}^{2}} + v_{2}^{2} + w_{2}^{2}}} \cdot \frac{1}{\sum Vac} \psi aesdy yarobus unpressinguma (u_{1}v_{1}w_{1}) n (u_{2}v_{2}w_{2})}{\sqrt{\frac{1}{\mu_{1}^{2}} + v_{1}^{2} + w_{1}^{2}} \sqrt{\frac{1}{\mu_{2}^{2}} + v_{2}^{2} + w_{2}^{2}}} \cdot \frac{1}{\sum Vac} \psi aesdy yarobus unpressinguma (u_{1}v_{1}w_{1}) n (u_{2}v_{2}w_{2})}{\sqrt{\frac{1}{\mu_{1}^{2}} + v_{1}^{2} + w_{1}^{2}} \sqrt{\frac{1}{\mu_{2}^{2}} + v_{2}^{2} + w_{2}^{2}}} \cdot \frac{1}{\sum Vac} \psi aesdy yarobus unpressinguma (u_{1}v_{1}w_{1}) n (u_{2}v_{2}w_{2})}{\sqrt{\frac{1}{\mu_{1}^{2}} + v_{1}^{2} + w_{1}^{2}} \sqrt{\frac{1}{\mu_{2}^{2}} + v_{2}^{2} + w_{2}^{2}}} \cdot \frac{1}{\sum Vac} \psi aesdy yarobus unpressinguma (u_{1}v_{1}w_{1}w_{1}) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\mu_{1}^{2}} + v_{1}^{2} + w_{1}^{2}} + \frac{1}{\mu_{1}^{2}} + \frac{1}{\mu_{2}^{2}} + \frac{1}{\mu_{2}^{2}}$$

Ромбическая система

$$\cos \psi = \frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2}{\sqrt{a^2 u_1^2 + b^2 v_1^2 + c^2 w_1^2}} \sqrt{a^2 u_2^2 + b^2 v_2^2 + c^2 w_2^2} \cdot$$

Моноклинная система

$$\cos \psi = \frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2 +}{\sqrt{a^2 u_1^2 + b^2 v_1^2 + c^2 w_1^2 + 2caw_1 u_1 \cos \beta \times}} \times \frac{+ac (w_1 u_2 + u_1 w_2) \cos \beta}{\sqrt{a^2 u_2^2 + b^2 v_2^2 + c^2 w_2^2 + 2caw_2 u_2 \cos \beta}} \cdot$$

Триклинная система

 $\begin{aligned} \cos \psi &= \frac{1}{I_{(u_1 v_1 w_1)} I_{(u_2 v_2 w_2)}} \{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2 + bc (v_1 w_2 + w_1 v_2) \cos \alpha + ac (w_1 u_2 + u_1 w_2) \cos \beta + ab (u_1 v_2 + v_1 u_2) \cos \gamma \} \\ + w_1 v_2) \cos \alpha + ac (w_1 u_2 + u_1 w_2) \cos \beta + ab (u_1 v_2 + v_1 u_2) \cos \gamma \} \\ \text{Угол } \rho \text{ между плоской сеткой (hkl) и узловой прямой [uvw]} \\ \text{Кубическая система} \end{aligned}$

$$\sin \rho = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Гексагональная система

$$\sin \rho = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \sqrt{u^2 - v^2 + w^2 \frac{c^3}{a^3}}.$$

Тетрагональная система

$$\sin \rho = \frac{hu + kv + l\omega}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \sqrt{u^2 + v^2 + \omega^2 \frac{c^2}{a^2}} \cdot$$

Тригональная система

$$\sin \rho = \frac{(hu + kv + lw) \times}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + [hl + kl + nk] 2 (\cos^2 \alpha - \cos \alpha) \times}} \times \frac{\times \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + \cos \alpha}}{\times \sqrt{z}}.$$

$$Z = u^2 + v^2 + w^2 + 2 (uv + wu + vw) \cos \alpha$$

Ромбическая система

$$\sin \rho = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{u^2 + v^2 \frac{b^2}{a^2} + w^2 \frac{c^2}{a^2}}} \sqrt{h^2 + k^2 \frac{a^2}{b^2} + l^2 \frac{a^2}{c^2}} .$$

Моноклинная система

$$\sin \rho = \frac{(hu + kv + lw) \sin \beta}{\sqrt{h^2 + k^2 \frac{a^2}{b^2} \sin^2 \beta + l^2 \frac{a^2}{c^2} - 2hl \frac{a}{c} \cos \beta} \cdot \sqrt{Y}}$$
$$Y = u^2 + v^2 \frac{b^2}{a^2} + w^2 \frac{c^2}{a^2} + 2u \frac{c}{a} \cos \beta$$

Триклинная система $\sin \rho = (hu + kv + lw) (d_{hkl}/l_{uvw}).$







Символы точечных групп по А. Шенфлису

- С_п циклические группы имеющие ось порядка п
- циклические группы, имеющие ось порядка n и плоскость симметрии C_n^n h, ей перпендикулярную
- C_n^{U} - циклические группы, имеющие ось порядка *и и п* плоскостей симмет-
- рии, пересекающихся в этой оси
- D_n диагональные группы, имеющие ось порядка п и п осей симметрии 2, ей перпендикулярных
 - V группы, имеющие три взаимно перпендикулярные двойные осн
 - 0- октаздрические группы, имеющие поворотные оси четвертого, третьего и второго порядков

Т-тетраэдрические группы, имеющие поворотные оси третьего и второго порядков

 S_n — сфеноидальные группы, имеющие одну инверсионную ось порядка л C_i — центральные группы, имеющие центр инверсии

C' - группы, имеющие единственную плоскость симметрии

С_d - группы, имеющие диагональные плоскости симметрии, делящие пополам угол между двумя горизонтальными осями

Символы пространственных групп по Шенфлису представляют собой символы сходственных точечных групп, все индексы которых перенесены вниз, а вверхи проставлен номер пространственной группы сообразно с числом пространственных групп, восходящих к одной точечной группе. Так, в точечной группе $C_{s}(m)$ содержатся пространственные группы: $C_{s}^{1}(Pm)$, $C_{s}^{2}(Pc)$. C_{s}^{3} . (Cm), $C_{s}^{4}(Cc)$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Гемисимморфные и асимморфные пространственные группы, их операторы и свойственные им суммы нецелых трансляций (для пространственных групп, распространенных среди металлических фаз)¹

Пространо ная груг	ствен- па		rpyn-
по ІТ	по ^т Шен- флису	Операторы и их нецелые трансляции	Оператор пы Бравэ
Pmma	D_{2h}^5	$m_{\perp z}$ 1/2 0 0; $m_{\perp x}$ 1/2 0 0	P
Pbcn	D_{2h}^{14}	$m_{\perp y}$ 1/2 1/2 1/2; $m_{\perp x}$ 1/2 1/2 0	Р
Pnma	D_{2h}^{16}	$m_{\perp y}$ 1/2 0 1/2; $m_{\perp x}$ 1/2 1/2 1/2	Р
Cmcm	D_{2h}^{17}	$m_{\perp z} \ 0 \ 0 \ 1/2; \ m_{\perp y} \ 0 \ 0 \ 1/2; \ m_{\perp x} \ 0 \ 0 \ 0$	С
P4 ₂ nm	$C_{4\sigma}^4$	4_z 1/2 1/2 1/2; $m_{\perp y}$ 1/2 1/2 1/2 1/2	Р
P4 ₂ /mnm	D_{4h}^{14}	4_z 1/2 1/2 1/2; $m_{\perp y}$ 1/2 1/2 1/2; $m_{\perp z}$ 000	Р
14 ₂ / <i>mcm</i>	D_{4h}^{18}	$4_z 000; m_{\perp y} 001/2; m_{\perp z} 000$	I
14 ₁ /amd	D_{4h}^{19}	$4_z 0 1/2 1,4; m_{\perp y} 0 0 0; m_{\perp z} 0 1/2 1/4$	I
P6 ₈ mc	C_v^4	$6_z \ 0 \ 0 \ 1/2; \ m_{xy} \ 0 \ 0 \ 0$	Р
P6 ₃ /mmc	D_{6h}^{41}	$6_z 001/2; m_{xy} 0 0 0; m_{\perp z} 001/2$	Р
P4132	07	$4_z 1/4 3/4 1/4; \overline{3}_{xyz} 0 0 0$	Р
Pm3n	0_{h}^{3}	$4z_1/2 \ 1/2 \ 1/2; \ \overline{3}_{xyz} \ 0 \ 0 \ 0; \ \overline{1} \ 0 \ 0 \ 0$	Р
Fd3m	0 <mark>7</mark>	4z 1/4 1/4 1/4; 3xyz 0 0 0; 1 1/4 1/4 1/4	F

¹ Полная таблица имеется в монографии Janssen T. Crystallographic Groups N. Y. A. Elsevier, 1973. 503 p.

приложение 7

	Ковалент- ный те- траздри- ческий радиус	10		ł		1,07	0,89	11.0	0,70	0,66	1	ļ	1 46	1,26	1,17	1,10	1,04	H.	I	ł	1	
	Ковалентный октаэдричес- кий радиус	6	!	I	ł			0,31	0,95	0,90	I	1	1 40	1,41	1,37	1,35	1,30	I	ł	ļ	ļ	
TOB	Ионный ра- диус по Гольдшмидту	8	1,54	ł	0,78	0,34	0,20	<0,20	0, 1 - 0, 2	1,32	1,33		0,30	0.57	1,98	0,3-0,4	1,74	1,81	1	1,33	1,06	
усы элемен	Степень ионизации	7	H-		Li+	Be ² +	B3+ 07+	÷ د	N6+	- - 0	ļ 1		Ma ²⁺	Al^{3+}	Si4-	P6+	S"-	- 5	1	K+	Ca ²⁺	
лентные ради	Металличес- кий (атомный) радиус по Гольдшмидту	9	0,46	1	1,57	1,13	0,91	0,11	0,71	0,60	1	9,0	1,92	1,00	1,34	1,30	[1,04]	[1,07]	1,92	2,38	1,97	2,00
ионные и кова.	Межатомные расстояныя	5	I	1	3,03	2,22; 2,28		1,54	1,42 -	1	İ	3,20	3,71	3,13; 3,20 2.86	2,35	2,18	2,12	2,14	3,84	4,62	3,93	0, 30; 0, 33
Атомные,	Координа- ционное число	4	6: 6	•	~	6; 6	. .	4	ا م	I	1	12	ະ ກໍ	0 6	4	ę	0	-	12	80	12	0:0
	Структур- ный тип	3	A3		A2	A3	A_n	A4	A9 A1	AII	1	AI	A2	A3	A4	A17	A16	A14	A^{1}	A 2	AI	AJ
	Символ	2	H	He	L:	Be	B	မှ ပိုပ်	<u>ת</u> לכ	0	Ŀ.	Se	Sa	al Mg	Si	Р	S	ū	A	X	о Са-к С	Ca-p
	Атомный номер	1		2		94	Ω.	9	7	. ∞	6	10	1	212	91	15 15	16	17	18	19	20	

одолжение	10	1	1	I	1	1,38		1]	1,35	1,31	1,22	1,14	
ll pu	6	1	1	1	1	1,31			1 1	1,25	1,27 1,35	1,43 1,43	1,40	
	8	0,83	0,76 0,69	0,65	~0,4 0,64	0,91	0,52	0,67	0,65	96,0	0,62	0,44 0,69	~0,4 1,91	0,3-0,4 1,96
	7	Sc ³ +	Ti ²⁺ Ti ³⁺	V3+ V4+	+ <u>+</u> + +	Mn ²⁺	Mn ⁴⁺	Fe ³⁺	C03+ Ni2+	Cu+	Zn ²⁺ Ge ³⁺	Ga ⁴⁺ As ³⁺	As ⁵ + Se ² -	 Breet Breet
	9	1,60	1,47	1,36	1,28	1,30	1,37	1.25	1,26	1,28	1,35	1,39 1,48	1,60	[1,19] 1,97
	5	3,20 3,20	2,91; 2,95 2,85	2,63	2,49	2,24-2,96	2,58; 2,67 9,48	2,52 9 49. 9 51	2,51	2,55	2,66; 2,91 2,43-2,79	2.51-3.15	2,32; 3,46	2,38 3,94
	4	12 6.6	8.9 9.9 9.9	8	æ	I	<u>%</u> %	12 6.6	252	12	0;6 	3:3 4	2;4	12
	3		43 43	A2	A2	A12	48 48 48	4 F	AI IA	AI	A3 A11	A4 A7	A8	Al4 Al
	2	Sc-a Sc-a	Τi Τi Τi Τi Τi Τi Τi	>	ნ	Mn-a Mn B	μ-mw Fe-α	Fe-y	ہم SOz	5 5	Ga Zi	Ge As	ని	Br Kr
	1	21	22	23	24	25	96	2 6	i 8	56	8 6 7 8	88	34	35

31	1	ſ																										1
одолжен	10		1	1	1	1	1	1	1	ł	ł	1	1		1	ł	1,53	1,48	1,44	1,40	1	1,36	1,32	I	1	1	1	
Цр	6		ł	1	1	1	I	1		1	1	I	ł	1	1	1	1,43	1,45	1,53	1,6)	1	1,60	1,56		1	1	1	
	8	1 40		1,2/	1,06	0,87		0,69	0,69	0,68	0,65	1	0,65	0 68	0,65	0,50	1,13	1,03	0,92	2,15	0,74	0,90	2,11	0,89	2,20	0,94	1	
	7				Y3+	Zr4+	1	Nb4+	Nb5+	Mo ⁴⁺	M0 ⁶⁺		Ru4+,	Rh ³⁺	Rh4+	Pd ²⁺	Ag+	Cd ²⁺	In ³⁺	Sn4+	Sn4+	Sb ³⁺	Te ²⁺	Te4+	1	[e+		
	6		2,01	Z, I5	1,81	1,60	1,61	1,47		1,40		1,36	1,34	1,34		1,37	1,44	1,52	1,57	1,58	1,60	1,61	1,70		1,36]		2,18	
				-	3,66	3,22	5	2		5		2,71	2,70	œ		5	80	3,29	3,27	0	3,18	3,36	3,46					
	5	•		- 4°.3	3,59;	3,16;	3,1	2,8		2,7		2,74;	2,64;	2,6		2.7	2,8	2,97; 3	3,24; 3	2,8	3,02; 3	2,90; 3	2,86; 3		2,7		4,3	
	4	•	• •	12	6;6	6;6	<u>∞</u>	∞		ø		6;6	6;6	12		12	12	6:6	4;8	4	4;2	ຕ ຕີ ຕີ	2;4				12	
	3	04	74	AI	A3	A3	A2	A2		A2		A3	A3	AI		Al	AI	A3	A6	A_4	A5	A7	A8		A14	••••••	AI	
	2		L L	አ	Y	Zr-α	Zr-B	.qN		Mo		Tc	Ru	Rh		Pd	Ag	с. С	ln	Sn-α	Sn-B	. qS	Te		I		Xe	
	1	10	5	22	30 30	40		41		42		43	44	45		46	47	48	49	50		51	52		53		54	i

•

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	- -	10	1 1 1				
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	090		· · · ·	I I	· · · · ·		
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Пр	6	111	1 1	1111		
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		80	1,65 1,43 1,22	1,18 1,02 1,00	1,15 1,13 1,13	1,11 0,89 1,07 1,05	1,04
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		~	Cs+ Ba ²⁺ La ³⁺	Ce ³⁺ Ce ⁴⁺ Pr ³⁺	Nd ³⁺ Sm ³⁺ Eu ³⁺	$G_{13}^{d_3+}$ $G_{13}^{d_3+}$ $G_{13}^{d_3+}$	Er ³⁺ Tm ³⁺ Yb ³⁺
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		9	2,70 2,24 1,87	1,82 1,82 1,83	1,82 	1,80 1,77 1,77 1,77	1,75 1,74 1,93
-1 2 3 -1 -1 2 3 -1 2 55 55 55 55 55 55 55 55 55 55 55 55 55 7 2 56 55 56 7 4 7 56 66 7 4 65 66 60 8 4 65 66 7 4 7 7 4 4 7 7 4 7 7 4 7 7 4 7 4 4 7 4 7 4 7 4 7 4 7 4 7 4 7 4 8 6 6 6 6 6 7 4 7 4 8 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 7 4 7		ŝ	5,24 4,34 3,72; 3,75 3,75	3, 63; 3, 65 3, 63 3, 63; 3, 66 3, 64 3, 64	3,62; 3,65 3,59; 3,62 3,96	3,55; 3,62 3,51; 3,59 3,50; 3,58 3,48; 3,56	3, 46; 3, 53 3, 45; 3, 52 3, 87 3, 87
		4	8 8 12 6; 6 12	6; 6 12 6; 6 12	°; 6 °; 6 °; 6	0;0 0;0 0;0 0;0	6; 6 6; 6 12
100 200 200 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20	•	~	A2 A1 A1	$\begin{array}{c} A_3\\ A_4\\ A_1\\ A_1\\ A_1\end{array}$	An 42 42	A3 A3 A3	A3 A1 A1
10 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22	-	⊼ - -	E Lasc Lasc	977.9 2.5.5.5 2.5.5.5 2.5.5.5 5.5.5 5.5.5 5.5.5 5.5	Sm Eu Eu	Gd Ho Ho	Ybn
	-	-	55 56 57	58 59	60 62 63 63	64 65 66 67	89 699

10		ł	1	ł	1	, 	1	1	ł]	1	1,50	1,48	1,47	1,76	
6		1	1	ł	I		I	I	1	ł	1	1,40	1,45	1,73	1,67	
8	 	0,99	0,84	0,68	0,68	0,65	1	0,67	0,66	0,55	0,52	1,37	1,12	1,49	2,15	_
1 1		Lu ³⁺	Hf4+	Ta5+	W4+	W6+	1	Os4+	Ir ⁴ +	Pt ²⁺	Pt4+	Au+	Hg²+	T1+	T13+	
9		1,73	1,59	1,47	1,41		1,38	1,35	1,35	1,38		1,44	1,55	1,71	1,73	
2		3,44; 3,51	3,13; 3,20	2,85	2,74		2,73; 2,76	2,67; 2,73	2,71	2,77		2,88	3,00	3.40: 3.45	3,36 3,49	
	4	6;6	6; 6	œ	ø		6;6	6; 6	12	12		12	9	6.6	<u>1</u> 3 %	
	е Г	A3	A3	A2	A2		A3	A3	AI	Al		41	410	43	42 41	
	2	Lu	H	Ţ	n N		Re	sõ	- <u>-</u> -	Þ.		ν.,	μα Η	116 T	71-94 9-11-94	
		- 12	62		74	 -	75	76	2.1	78	2	Ċ	61	3 3	82 01	

Ouncitat	10		1,46	I	١	ł	1	ł	1	1	ł	1	ł	1	ł	— для ис- мых скоб- .1.
ondu	6		1,65	!		1	1	1	1	1	١	ł	1	1	1	й поляризации иведены в пря гасм. в табл. 4
	∞	1,32 0,84	1,20		1	1		1,52	1	1,10	ļ	1,05	1	1		и значительно ые радиусы пр национные числ
	1 2	$p_{b^{4}+}$	Bi ³⁺					Ra+	ļ	Th4+		U4+	1			о числа 12, пр циусы. Подобн усов на коорди
	9		1,82	[1,40]	ł	1	l	1	1,88	1,80	1,61	1,53	1	ł	1,82	ординационного ределялись рал оправки ради
	5		3,11; 3,47	2,81	1			1	3,76	3,60	3,24; 3,21	2,76]	1	ł	сы даны для ко ы, из которой оп) ыного числа 6. П
	4		3; 3		ł				12	12	4;8	l	1	ļ	ļ	еские радиу той структур координацис
	3		A7	A_i	!	1	i	I	A1	A1	A6	A20	A_c	!	A_{k}	. Металлич ного числа г даны для
	2		Bi	Ро	At	Rn	Fr	Ra	Ac	$_{\mathrm{Th}}$	Pa	D	Np	Pu	Ат	и мечание оординацион ыерадиусы
	-		83	84	85	86	87	88	68	6	91	92	93	94	بھی 192	При тинного кс ках. Ионн
3	81	19														001

.

Полдолжение

приложение 8

HUR	Пространственная группа	Типичная фаза	Символ ASTM	Символ Шуберта	Символ координации	Символ ті плотнейше	ипичной Астки
	Fm3m Im3m	5 G	cF4	<u>ت</u> .	12L	3,	
	Pf. /mmc	wu ۲	612 4 D0	Bi	78	36	110
	Fd3m	a S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	cF8	н г	(9+6) L	సిరి	00.1
	I4/amd	Sn-β	<i>t1</i> 4	Û.	(4+2) L	ra c	110
	$P6_{a}/mmc$	C-B	hP4	H_{σ}^{4}	3 <i>N</i>	63	1.00
	143m	wn-œ	<i>cI</i> 58	B20	(13-12) L	36364.356-463	1.00
_	$P4_{1}3$	Mn-β	<i>cP</i> 20	C ²⁰	12L	36364-3654-68	111
	Pm3n	Cr.Si	cP8	<u>6</u> ,2	(14-19)	0 1 0 0 1 0000	111
	Cmcm	Ω.α	oC4	0 0	(2+2+4+4) L	36	100
	P4nm	U-B	<i>tP</i> 30	T30	(<u>1512</u>) L	3636+3*6*+63	100
	P6 _a /mmc	La	hP4	${ m H}_{ m c}^4$	7 (9 + 9)		1.00
	R3m	Sm	hR3	R3,	(9 + 9)	36	1.00
	Fm3m	NaCl	cF8	$F_{a}^{1,1}$	979	ň	111
	Pm3m	CsCI	cP2	c ^{1,1}	878	°°	011
	$F\overline{4}3m$	ZnS-α	<i>cF</i> 8	$F_{b}^{1,1}$	414	36	
	P6,mc	β SuZ	hP4	${ m H}_{b}^{2,2}$	414	3¢	00.1
	P6 _s /mmc	NiAs	hP4	$H^{2,2}_{a}$	919	36	00.1
	P6 _a /mmc	Ni ₂ In	9 <i>dy</i>	$H_c^{4,2}$	<u>5,5/11</u>	3%	00.1
	Pmcm	AuCd	0P4	$o_a^{2,2}$	818	3"	001
		•			•		

Кристаллоструктурные параметры основных структурных типов

•																		_		
001	110	010	ш	111	001	100	00.1	110	00.1	111	100	00.1	111	010	00.1	112	114	00	211	
3:432	3°	5=33 + 53	3°	ň	3°432	3*434	3°	ĥ	3".3636	3".3636	3:434	3".3636	÷	32434+3342	3°	3,	3%	3%	ñ	
17/8	414	17/8	8/4	214	6/3	6/3	6n3	10/5	12/6	1216	8/4	1216	141 (6; 4)	612	4/12	12/4	1214	1214	12/4	
$o_b^{4,4}$	F ^{2,2}	Q ^{4,4}	Fa ^{1,2}	Ca.2	$T_c^{2,4}$	$\mathbf{U}_{\boldsymbol{b}}^{2,4}$	$H_a^{2,1}$	$u_b^{1,2}$	$H_a^{4,8}$	Fa ^{4,2}	$U_a^{2,4}$	H ^{16,8}	F ^{3,1}	0 ^{12,4}	H ^{6,2}	U ^{1,3}	U ^{2,6}	$H_a^{4,12}$	$\mathbf{u}_{a}^{1,4}$	
 0 <i>P</i> 8	<i>cF</i> 16	oC8	cF12	cP6	<i>tP</i> 6	<i>t</i> /12	hP3	<i>tI</i> 6	hP12	cF24	<i>tI</i> 12	hP24	<i>cF</i> 16	oP16	<i>hP</i> 8	<i>t1</i> 8	<i>t/</i> 16	hP16	<i>t1</i> 10	1
FeB	NaTI	CrB	CaF_3	Cu ₂ O	TiO₂-α	TiO₂-β	Cd1 ₃	MoSi ₂	MgZn ₃	MgCu ₂	CuA1 ₂	MgNi ₂	Fe ₃ A1	Fe _s C	Mg ₃ Cd	AlaTi	Al ₃ Zr	NI ₃ Ti	Ni,Mo	
Pnma	Fd3m	Cmcm	Fm3m	$P\overline{4}3m$	P4s/mnm	I41)amđ	$P\overline{3}m$	14 mmm	$P6_{\rm a}/mmc$	Fd3m	I4/mcm	$P6_3/mmc$	Fm3m	Pbnm	P6 ₃ /mmc	I4/mmm	14/mmm	$P6_{3}$ mmc	I4/m	
B27	B32	B_{f}	- ¹²	3	C4	CS	Ce	$c_{11}{}_{b}$	C14	C15	<i>C</i> 16	C36	D_{0_3}	$D0_{11}$	D0,	$D0_{32}$	$D0_{23}$	$D0_{24}$	$D1_{d}$	

1				-			
Простран	нственная уппа	Типичная фаза	Символ АSTM	Символ Шуберта	Символ координации	Символ типичной сетки	плотнейшей
P6/n	mm	CaCu ₅	944	H ^{1,5}	(<u>20—12</u>) L	3*•3636	00.1
<u>1</u> 43n	2	Mn ₂ O ₃	<i>c1</i> 80	B16,24	614	36	111
I4 3n	2	Cu ₅ Zn ₈	c152	${}_{ m B}{}^{10,16}$	111	ß	110
Fm	3m	$Cr_{23}C_6$	<i>cF</i> 116	$F_{b}^{23,6}$	12 <i>L</i>	824	001
$R\overline{3}_{1}$	u	$\mathrm{Fe}_{7}\mathrm{W}_{6}$	hP13	R ^{6,7}	(1 <u>6—12)</u> L	36+3636	00.1
P4	mnm	FeCr	<i>tP</i> 30	T^{30}	(<u>15—12</u>) L	3636+3*6*+63	100
Fd	3m	Fe_3W_3C	<i>cF</i> 112	F ⁸ ,16,4	79	44	100
Fd	3m	MgA1 ₂ O4	<i>cF</i> 56	F ^{2,4,8}	4/6/12	3,	111
'n	t/mmm	СиАи	<i>tP</i> 2	$T_a^{1,1}$	818	3¢	111
A.	<u>m</u>	CuPt	hR32	$R_{a}^{1,1}$	<u>13</u> L	36	111
Ы	n3m	Cu ₃ Au	cP4	$c_a^{3,1}$	12 <i>L</i>	3¢	111
P.	n3m	Fe,N	cP5	C ^{4,1}	814	36	111
Ă	5 ₃ /mmc	Cr_2N	hP3	$H_c^{2,1}$	8/4	ň	00.1
ld	na	MosC	oP12	0c ^{4,8}	<u>8</u> 74 _	ся С	00.1
	and the second se						

Продолжение

Продолжение

Стуктурный тип	Символ вторичных сеток	Формула укладки	Число известных фаз
			86
A1	1	ABCA	147
A 2	1	A'D'A'	6 8
A3	1	ADA	4
A4	1	AADDOO	-
A_5	I	ata	-
A9	1	α , α - B, B, -B, α - α	22
A12	3*434	0~0~0101010	2 C
A13	:	wawwBy	76
A15	41		I
A_{20}	1	A D A	-
Д.	3:434	0 ⁰⁰ 00 ¹⁰ 0	T
<i>q</i> .,		ABACA	7
A	1		¢
	1	ACACBCBAB	•
u.,		ACBACB Na	166
BI	1		140
R)	1	A°B°A° (4'Cs+4'Cl)	0 6 1
2	1	AABBCC Zn	61
ì		AABB 7n	27
B4	1		70
B8,	1	ACBCA Ni	2 8
, R8,	6ª (3ºNi : - 3ºIn)	AbA	200
B19		ABA (4'Au+4*Ca)	46
B27	I	A°B°A'B' [001] NaNaTIT'	8
B32	I		27
B_{t}	I	$\pi^{\alpha}\pi^{\beta}$	
75	I	ABABCBCAC Ca	04
5	č	ABACACBCB Cu	9
3			
60			

олжение	Число изве тных фаз		21	.	40	25	67	159	701	40	20	12	12	1	4	12	<u>è</u>	40	31		2 L O	ۍ	57	54	35
Προđι	Формула укладки	AxBxA	AKBKCWA	ABCA CA		A°B°A° (6'Si+3'Mo)	ABBBACYC Mg	Aaacbbbacycb mg		A BCACE A CEBBCA MI		A'B'A'B' /001/ FeFeFeAl	ABA (3636 Mg+3°Cd)	AB ⁺ CA ⁺ BC ⁺ (3636+3 [*] 6 [*]) A1+4 [*] Ti	$AB+CA-BC+AB-CA+BC-(3^{42}T)$	ABAC (3636+3*6*) Ni+3*Ti	ABCABCABCABCACA (4'No)	/Aa/α (3°Ca+6°Cu)	AB-A+BC-B+CA-C+AB+A-BC+B-CA+B -	$\overline{\mathbf{A}^{\circ-B}}^{\mathbf{A}^{\circ}B}^{\mathbf{C}}^{\mathbf{B}^{\circ}-\mathbf{A}^{\circ}B}^{\mathbf{A}^{\circ}-\mathbf{A}^{\circ}}$	Координационная структура	ABBBBBBCAAAAAAABCyCcCyC W		Координационная структура	ABCBACBCACBACABACB 0 AI
	Символ вторичных сеток	4	44	1		1	3636	3636	4	3636		1 1	(I) —	1	1	(T) –	1	3636	3636 +- 3*6*	$3^{6}+3^{4}6$ ($A^{\circ}-$)	1	2020 3º434	1	1	1
606	Струк ^{турны} й т _и п	C4	S	C6	112	9,112	C14	C15	C16	C36	20.	D0'1	D019	$D_{0_{22}}$	D023	$D0_{21}$	D_a	D^2d	$D5_3$	D8,	100	D8,	E9,	°н	1177

36	106	6	17	15
+4*Au)				
ABC (4'Cu-	ABCABC 5360	ABÄC N	CBCC Cr	CAB C
1	1 9	Ē	3°	36
L1 .	L 1, L1,	L.	L_3	L3

ики от инискую букву), символ системы трансляций Браве (прописную латинскую букву) и число занятых в одной элементарной ячейке узлов. Символы систем трансляций — международные, символы кристаллических систем сведены к первой букве латинско-Примечание. Символ структурного типа, принятый в картотеке ASTM, содержит символ кристаллической системы (строч-

ций (прописную латинскую букву) и в верхнем индексе число транслируемых в этом пучке точек каждого из компонентов. Нижний индекс ставится для отличия структур, у которых и системы трансляций, и числа транслируемых узлов равны (строчная ластольной структурного типа, принятый у К. Шуберта и в немецкой периодической литературе, содержит символ пучка транслятинская буква). Ниже символы кристаллических систем и пучков трансляций сопоставлены между собой (см. с. 608). го названия системы.

число первой координационной сферы и указание на то, представляет ли координационное окружение плоскость (N) или объем (L). Для описания координации противоположных по сортам частиц пользуются строчными, а для описания координационного Символ координации, принятый у К. Дж. Смиттельса и в американской периодической литературе, содержит координационное окружения в целом — прописными буквами. Черта над символом означает, что координационное число указано в среднем для коордннационного сферического слоя, а не для координационной сферы строго определенного радиуса.

ника сходятся к отной вершине (см. рис. 4.5, 6 позиция а, 6, 3; рис. 4.21 позиция б). Если пети сеток имеот разное окружение, ника сходятся к окружение разных вершин — 3636+365 (рис. 4.5, 6, позиция д). Иногда при этом указывается относи-то записывается как сумма окружение разных вершин — 3636+365 (рис. 4.5, 6, позиция д). Иногда при этом указывается относи-тельное число вершин каждого сорта (53+5535(3:2) (рис. 4.5, 6, позиция k). Если в структурных типах с дальним порядком по-Символы типичных, плотнейших для данного структурного типа сеток даны по Шлефли и представляют собой курсивную щихся к одной вершине (3° — шесть треугольников сходятся к одной вершине, 44—четыре квадрата или четыре других четырехугольследний делит сетку 36 на подсетки, образованные по более сложному мотиву каждым из компонентов, то такие сетки описываются как произведение подсеток (3°= (3636) М. 3° N представляет сетку 3°, составленную компонентами М и N таким образом, что арабскую цифру — число вершин элементарной петли сетки; верхний индекс при этой цифре показывает число таких петель, сходя-

Наконец, формулы укладки описывают последовательность укладки типичных плотнейших для данного структурного типа сеток жомпонент N образует сетку 3° с бо́льшей петлей, а компонент M — сетку кагоме 3636).

и холутования интервал. Обозначения типа сеток соответствуют рис. 4.5, 6, положение сеток дается индекасами с, β и γ. Полиеркиу-ляционный интервал. Обозначения типа сеток соответствуют рис. 4.5, 6, положение сеток дается индекасами с, β и γ. Полиеркиу-ты ABAC сетки, построенные подчеркнутым Са компонентом. Знак + означает сдвиг сетки от стандартного для нее положения, а и сопутствующих параллельных им «вторичных» сеток для образования описываемого структурного типа. Указывается один трансв точке с базизнак - вакантность соответствующей сетки. $\overline{3}$ нак \cdots означает, что компонент M один из своих узлов находится

607

COM 000.

	Символ системы трансляций (международный)	Символ транс- ляций IIIуберта	Самвол системы трансляций (международный)	Символ трансля. ций Шуберта
Триклинная система (tr):			примитивные тран- сляции	R
примитивные тран- сляции	P	Ζ	Тетрагональная си- стема (t):	
Моноклинная система (т):			примитивные тран- сляции Р	Т
примитивные тран- сляции	Р	М	объемноцентриро- ванные трансляции /	U
базоцентрирован- ные трансляции .	С	N	Гексагональная си- стема (h):	
Ромбическая система (0):			примитивные тран- сляции Р	H
примитивные тран- сляции	Р	0	Кубическая система (c):	
базоцентрирован- ные трансляции .	С	Q	примитивные тран- сляцииР	С
объемноцентриро- ванные трансляции	Ι	Р	объемноцентриро- ванные трансляции /	B
гранецентриро- ванные трансляции	F	S	гранецентриро- ванные трансляшии Е	F
Тригональная систе- ма (h):				-

⁴ В скобках указан символ системы ASTM.

приложение 9	ых структурных типов	Возможные компоненты	'з Т ⁸⁻¹⁰ , В1 Т ¹⁴⁻⁸ ; β-латуни — Т ⁸⁻¹⁰ — В ²⁻⁴ 4, Т ⁷⁻⁸ , В ² ; е-латуни Т ⁸⁻¹⁰ А ¹		фазы Тт-8 — Тз-6 -латуни Т9—В1 інки Т4-6 Тт-10	гинид гинид нтанид	нтанид іия, фазы А ¹⁻² —В7-6 - ¹⁰ — В ²⁻⁴ , фазы А¹В7, ссА2	ики В4	
	аметры основн		МеталлыА ² , Т Металлы А ¹ , Металлы Т ³	Элементы В ⁴ Элементы В ⁴ Элементы В ⁴	Металл Т ⁷ ; χ. Металл Т ⁷ ; β ⁷ Сверхпроводн	Металл — акл Металл — акл Металл Т ³ -ла	Металл Т ³ -ла Фазы внедреі β'-латуни Т ⁸⁻	Полупроводн Полупроводн Фазы Т ⁴⁻¹⁰ —	
	мические пар	Идеалъная электронная концентра- ция, э/а	1,5-21,5-2	4	$6,4 \\ 6,4 \\ 4,2-6,4$	0	2 1,50	2,50	
	Кристаллохи	Идеальный размерный фактор			0,98-0,92 0,98 0,98		$\begin{smallmatrix}&1\\0,42\\0,73\end{smallmatrix}$	$ \begin{array}{c} 0,225\\ 0,225\\ 0,42 \end{array} $	
		Типичная фаза	Cu W Mg	C-α Sn-β C-β	Mn-a Mn-β Cr ₃ Si	U-a La La	Sm NaCl CsCl	ZnS-α ZnS-β NiAs	
	L	Структур- ный тип	A1 A2 A3	A4 A5 A9	A12 A13 A15	$\begin{array}{c} A20\\ A_b^{b}\\ A_k^{b} \end{array}$	$B1 \\ B2 \\ B2$	B_1^B	609

annaxcroood II	r						·					
	Возможные компоненты	$\phi_{a3bi} T^{4-10} B^{3-6}$	Сверхструктура к дэ	фазы Тэ-4Т ⁸⁻¹⁰ ; В ³⁻⁴ Т ⁸⁻¹⁰ Сверхструктура к А2	Фазы Т ⁶⁻⁷ Вз4; Т ³⁻⁴ Т ⁶⁻¹⁰ Фазы внедрения, фазы А ² В7, Т ⁴ В7	Окислы В ¹ —В ⁶ Окислы Т ⁴⁻⁹ —В ⁶	Окислы Т ⁴⁻⁹ —В ⁶ Слоистые структуры Т ⁴⁻¹⁰ —В ⁵⁻⁷ , В ² —В ⁷	Фазы Т ⁴⁻⁶ —Т ¹⁰ , В ¹⁻⁴ Фазы Лавеса Т ³⁻⁴ , А ^{1,2} , В ² —Т ⁵⁻¹⁰ , В ¹⁻³ , А ¹	Фазы Лавеса Т ³⁻⁴ , A ¹⁻² , B ² —Т ⁵⁻¹⁰ , B ¹⁻³ , A ¹ Фазы A ¹ , T ³⁻¹⁰ , B ⁴⁻⁵ —B ¹⁻³ , T ⁸⁻¹⁰	Фазы Лавеса Т ³⁻⁴ , А ¹⁻² , В ² —Т ⁵⁻¹⁰ , В ¹⁻³ , А ¹ Сверхструктура к А2	Фаза внедрения Т ⁸⁻¹⁰ —В ⁴⁻⁵ Сверхструктура к АЗ	
	Идеальная электронная концентра- ция, э/а	!	ł		2,66			2,10	1,75	1,95	8,5	
	Идеальный размерный фактор	0,42	10,1	1,45	1,30 0,73	0,225 $0,42$	0,42 0,42	$0,98 \\ 1,225$	1,225 1,1 $-1,5$	1,225 1,37	$0,59 \\ 1,23$	
	Типичная фаза	Ni ₂ In Aurod	Aucu	FeB NaT1	CrB CaF ₂	Cu ₂ O TiÕ2-α	TiO ₂ -β CdI ₂	MoSi ₂ MgZn ₂	MgCu ₂ CuAl ₂	MgNi ₂ Fe ₃ Al	Fe ₃ C Mg ₃ Cd	
	Структур- ный тип	$B8_2$ B10		B27 B32	B_{f}	C4 C4	83	$C11_b$ C14	C15 C16	C36 D0,	D011 D019	_

	A \
	~
	~
	-
	2"
	-
	e a
	Č,
	55
	0
	~
	-
	<u></u>
	~
s	0
	-
	0
	ō
	~
۲	~
٤	
-	_

Возможные компоненты	Сверхструктура к A1 Сверхструктура к A1 Сверхструктура к A1 Сверхструктура к A1 Сверхструктура вакансий к C1 Фазы Т ⁸⁻¹⁰ , B^{1-2} — A^{2-1} , T^3 Сверхструктура вакансий к C1 γ -латунь B_1 , T^{8-10} — B^{2-4} , A^1 Карбилы T^{5-B} , A^1 Карбилы T^{5-B} , A^1 Карбилы T^{5-B} , D^1 μ -фазы T^{5-6} , $-T^{1-10}$ σ -фазы T^{5-7} , $-T^{1-10}$ σ -фазы T^{5-7} , T^{1-10} Сверхструктура к A1 Сверхструктура к A1 Сверхструктура к A1 Сверхструктура к A1 Сверхструктура к A1 Сверхструктура к A1 Сверхструктура к A1 Фаза внедрения T^8 — B^4 -5 фаза внедрения T^8 — B^4 -5
Идеальная электронная концентра- ция, э/а	8,75 8,95 8,75 8,75 8,75 1,65 1,65 1,65 1,65 1,65 1,65 1,65 1,6
Идеальный размерный фактор	$\begin{array}{c} 1,23\\ 1,23\\ 1,23\\ 1,23\\ 1,21\\ 1,12\\ 0,59\\ 1,14\\ 1,14\\ 1,12\\ 1,21\\ 1,21\\ 1,21\\ 1,21\\ 1,21\\ 1,21\\ 1,21\\ 0,42\\ 0,42\\ 0,42\\ 0,42\end{array}$
Типичная фаза	$\begin{array}{c} Al_3Ti\\ Al_3Zr\\ Ni_3Zi\\ Ni_3Zi\\ Ni_3Zr\\ Ni_3Ti\\ Mo\\ Cu_5Zn_5\\ Cu_5Zn_5\\ Cu_5Zn_6\\ Fe_7W_6\\ Fe_7W_6\\ Fe_2W_5\\ Cu_3Au\\ Fe_4N\\ Fe_4N\\ Fe_4N\\ RgAl_2O_4\\ MgAl_2O_4\\ MgAl_2O_4$
Структур- ный тип	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Массовые коэффициенты ослабления µ/р *, см²/г

0, 19/0, 180, 25/0, 220, 36/0, 300, 57/0, 460, 86/0, 661, 24/0, 93 $\begin{array}{c} 1,65/1,21\\ 3,00/2,17\\ 4,00/2,88\\ 5,04/3,62\\ 6,32/4,54\\ 12,4/8,85\end{array}$ 15,5/11,118,6/13,322,9/16,425,3/18,229,6/21,332,3/23,337, 3/26, 940, 9/29, 5 46, 7/33, 8 49, 4/35, 8 Mo K 0,48/0,401,17/0,862,29/1,724,44/3,317,42/5,5011,5/8,48 $\begin{array}{c} 15,6/11,5\\ 28,7/21,3\\ 38,5/28,6\\ 48,7/36,2\\ 61,2/45,5\\ 61,2/45,5\\ 117/87,5\end{array}$ 316/241352/26850, 8/28954, 4/42, 0171/129 204/155 225/170 261/198 281/214 45/108 \mathbf{X} 5 $\begin{array}{c} 19,4/14,4\\ 35,7/26,6\\ 47,7/35,6\\ 60,4/45,1\\ 75,9/56,7\\ 144/108\end{array}$ 0,57/0,461,36/1,04 2,84/2,13 5,52/4,11 9,22/6,86 14,3/10,6 382/29454,1/328 61,4/47,4 65,8/50,6 $\begin{array}{c} 178/134\\ 210/159\\ 250/190\\ 275/209\\ 319/243\\ 342/262\\ \end{array}$ × ï Излучение 0,67/0,541,68/1,28 3,54/2,66 6,92/5,16 11,6/8,62 17,9/13,3 24,3/18,144,7/33,459,7/44,775,4/56,694,7/71,0179/13559,9/360 65,8/51,1 74,8/57,9 80,2/62,1 220/167 260/198 307/235 337/259 390/300 418/322 ¥ 3 0,81/0,652,10/1,604,48/3,368,76/6,5514,6/11,022,6/16,930,7/23,056,4/42,3 75,2/56,6 94,9/71,5 119/89,8 224/170 $\begin{array}{c} 73,4/57,1\\ 80,8/62,8\\ 91,9/71,3\\ 98,7/76,5\end{array}$ 275/209324/247378/292416/321480/37264,2/398 × e. $\begin{array}{c} 1,26/0,98\\ 3,43/2,61\\ 7,39/5,58\\ 14,5/10,9\\ 24,0/18,3\\ 37,3/28,2\\ \end{array}$ 50,5/38,292,3/70,1123/93,4154/118194/14876,6/505 90,0/70,6 99,3/77,8 114/89,0125/98143/112 154/120 359/276 585/459 511/396 437/337 × 5 $\begin{array}{c} 0,53\\ 1,82\\ 1,82\\ 2,3\\ 2,3\\ 1,16\cdot10^{-3}\\ 1,33\cdot10^{-3}\end{array}$ 1,70.10-3 ρ, r/cm³ $\begin{array}{c}
0,86\\
1,55\\
4,54\\
6,00\\
7,43\\
7,43\end{array}$ 7,87 8,90 8,96 846018 843219 222222 N 2827 Поглотитель Ar Si Al OZOMĚĽ ¥QH>?Å CINCE
Продолжение

	Mo K	55,0/39,8	60, 7/44, 2	81,8/59,9	16,8/77,2	18,2/81,5	19,0/14,1	26, 4/19, 5	27,2/20,1	30,6/22,5	32,9/24,3	36, 7/27, 0	40,6/29,9	42,2/31,1	89,8/66,1	96,5/70,8	110/81,2	113/83,2	118/87,2	129/95,1	128/96,0	101/75,2	
	Cu K	60,9/47,0	68,5/52,5	95,9/73,3	132/100	145/100	153/116	215/163	225/170	254/192	266/202	298/227	330/251	343/261	162/126	170/132	198/152	209/162	215/166	232/179	240/186	314/243	_
e	Ni K	73,5/56,9	83,2/63,9	117/89,3	162/123	177/135	187/142	263/200	275/209	311/236	324/247	364/278	402/307	418/320	196/152	205/159	239/184	252/195	260/201	279/216	290/225	378/293	
Излучени	Co K	89.5/69.3	102/78,4	143/110	199/152	218/166	231/176	325/248	340/259	384/292	398/305	447/342	493/378	513/394	238/185	250/194	291/225	306/238	315/245	339/264	352/274	458/357	
	Fe K	110/85.4	126/97.0	177/136	248/189	271/207	287/220	403/309	422/323	476/365	491/378	552/425	609/470	633/488	292/227	306/238	357/277	374/292	386/301	415/324	431/336	559/437	
	CrK	171/134	198/153	279/216	393/303	430/332	457/353	638/494	668/517	753/583	769/599	863/673	797/742	595/644	451/354	472/370	553/433	574/451	595/467	639/502	663/521	778/673	
	p, r/cm	7 13	5,36	3.49.10-3	6,5	8.57	10,20	10,50	8,65	7.30	6.62	4.93	1,90	3.50	16.60	19.30	21,40	19,32	13.55	11.34	9,80	18,70	
	N	8	88	3.65	40	41	42	47	48	50	5		22	56	73	74	78	26	80	82	8	92	
Ποτ #0-	THTEND	7"	5	Υ.Υ.	Z	Nd	Wo	Αg	Ç,	Sn	sh Sh		Ű	R3	, E	- N	ā	Au	Нø	Pp	ä	10	

Чыслитель — для К_α -излучения, знаменатель для К_β-излучения.

Определение атомной функции рассеяния рентгеновских лучей Атомная функция рассеяния рентгеновских лучей

$$f = \sqrt{(f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2},$$

где поправки $\Delta f'$ и $\Delta f''$ приведены ниже. Атомная функция рассеяния \int_{0}^{*} рентгеновских личей

для некоторых	элементов
---------------	-----------

Эле-		d, Å	2,5	1,667	1,250	0,834	0,625	0,500
мент	Z	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} \stackrel{o}{A} - 1$	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80	1,00
Be C	4 6	2,06 3,61		1,69 2,54	1,52	1,19	0,88	0,62
N	7	4,60		3,24	2,40	1,70	1,44	1,26
Mg	12	8,60		7,25	5,95	3,85	2,55	2,00
Al	13	8,95		7,75	6,00	4,50	3,10	2,30
Si	14	9,40		8,20	7,15	5,10	3,40	2,60
Ti	22	14,97		12,23	10,23	7,81	6,52	5,70
V	23	15,81		12,90	10,79	8,09	6,77	5,82
Cr	24	17,40		14,20	12,10	9,20	7,10	6,08
Mn	25	18,88		15,84	13,41	10,04	7,85	6,34
Fe	26	19,71		16,56	14,05	10,54	8,25	6,67
Co	27	20,54		17,29	14,69	11,05	8,66	7,01
Ni	28	21,37		18,03	15,34	11,56	9,08	7,35
Cu	29	22,10		18,76	15,98	12,07	9,49	7,70
Zn	30	23,05		19,50	16,64	12,59	9,91	8,05
Ge	32	24,73		20,99	17,95	13,63	10,76	8,76
Zr	40	31,54		27,04	23,32	17,94	14,29	11,70
Nb	41	32,40		27,81	24,01	18,49	14,74	12,08
Mo	42	33,25		28,57	24,69	19,04	15,20	12,46
Ag	47	37,57		32,44	28,16	21,85	17,52	14,42
Sn W	50 74	40,17 61,31		34,87 53,95	30,26 47,60	23,56 37,87	18,93 30,92	$15,61 \\ 25,80$
Pt	78	64,87		57,21	50,57	40,34	33,01	27,59
Au	79	65,77		58,02	51,31	40,96	33,53	28,04
Pb	82	67,50		59,50	51,90	41,60	34,60	28,80
* При интерполя	и промеж цией.	куточных значе	ниях si	пϑ/λ ве	личина	I f₀ наход	ится ли	нейной

Дисперсионные поправки ¹ для вычисления атомной функции рассеяния рентгеновских лучей

•

			Δ	f' при 8 _К	равных			
λ/λ_K	0,12	0,16	0,20	0,22	0,24	0,26	0,28	0,30
0,2	0,14	0,15	0,17	0,18	0,18	0,19	0,20	0,21
0,4	0,26	0,28	0,30	0,31	0,32	0,33	0,35	0,36
0,6	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
0,65	0,02	0,01	0,00	0,00	-0,01	-0,02	—0,03	0,04
0,7	-0,12	_0,14	0,16	-0,18	—0,19	-0,21	0,23	0,25
0,8	0,52	-0,57	-0,63	0,66	0,74	-0,78	—0,78	0,83
0,9	1,38	-1,50	-1,65	1,72	-1,81	1,90	-2,00	-2,10
0,95	2,22	-2,41	-2,62	-2,74	-2,87			3,30
0,975	-2,93	3,17	3,44	-3,59	3,75	3,92	4,10	
0,980	_3,17	3,43	-3,72		-4,06	-4,23	-4,43	-4,54
0,985	3,46	-3,75	4,06	-4,23	-4,42	-4,61	-4,82	5,04
0,990	3,91	-4,23	-4,57	-4,76	-4,99	-5,21	5,44	5,69
1,005	-4,72	5,20	5,52	—5,75	-5,99	-6,26	6,53	6,83
1,010	-4,09		-4,79	-4,99	-5,20	-5,43	-5,67	
1,020	-3,49	-3,77	-4,08	-4,26	-4,54	-4,64	-4,85	5,07
1,030	3,13	-3,39	-3,67	-3,83	-3,99		-4,36	-4,56
1,050	2,72	-2,95	-3,20	3,33	-3,48	-3,63	3,80	
1,07	-2,47	-2,68	-2,91	3,03	-3,17	-3,31	-3,46	6 -3,62
1,10	-2,23	-2,41	-2,62	-2,73	-2,86	-2,98	-3,12	2 -3,27
1,20	-1,82	-1,97	-2,14	-2,23	-2,33	-2,44	-2,5	5 -2,69
1,30	-1,64	-1,78	1,94	-2,02	-2,11	-2,21	-2,3	2 -2,43
1,50	-1,42	-1,54	-1,68	-1,75	-1,83		-2,0	1 -2,11
2,0	-1,25	-1,35	-1,47	-1,54	1,61	_1,68	-1,7	6 -1,85
3,0	-1,15	-1,25	-1,36	-1,42	-1,49	-1,56	5 -1,6	3 —1,71
∞	1,09	-1,18	-1,29		1,41	1,47	/_1,5	5 -1,62

¹ При промежуточных значениях λ/λ_K и δ_K величины $\Delta f'$ и $\Delta f''$ находятся линейной интерполяцией.

						igica							
	Δf" при δ _{K,} равных												
λ/λ _K	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,22	0,24	0,26	0,28	0,30			
0,2	0,16	0,17	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,25			
0,4	0,60	0,63	0,65	0,68	0,72	0,75	0,79	0,83	0,87	0,92			
0,6	1,26	1,32	1,37	1,43	1,50	1,56	1,64	1,72	1,80	1,89			
0,8	2,09	2,17	2,26	2,35	2,45	2,56	2,67	2,79	2,92	3,05			
1,0	3,03	3,14	3,26	3,38	3,52	3,65	3,80	3,96	4,12	4,30			
>1,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
]			l .						

Дисперсионные поправки ¹ для вычисления атомной функции рассеяния рентгеновских лучей

' При промежуточных значениях λ/λ K и δ K величины $\Delta f'$ и $\Delta f''$ находятся линейной интерполяцией.

Элемент	z	δ _K	Элемент	2	δ _K	Элемент	z	8 _K
Be Na Mg Al Si Cl K Ca Ti	4 11 12 13 14 17 19 20 22	$\begin{array}{c} 0,5\\ 0,313\\ 0,302\\ 0,291\\ 0,276\\ 0,264\\ 0,246\\ 0,240\\ 0,227\\ \end{array}$	V Cr Fe Co Ni Cu Zn Zr Nb	23 24 26 27 28 29 30 40 41	0,223 0,218 0,215 0,212 0,209 0,207 0,205 0,186 0,184	Mo Ag Sn Ta W Pt Au Pb	42 47 50 73 74 78 79 82	0,182 0,174 0,169 0,144 0,143 0,140 0,140 0,138

Значения δ_{κ} * для некоторых элементов

Для остальных элементов ок вычисляют по формуле

$$\delta_K = \frac{A - 911/\lambda_K}{A},$$

где $A = (z - 0, 3)^2 + 1, 33 \cdot 10^{-5}(z - 0, 3)^4$.

Ž က $\begin{array}{c} s_{12} = s_{24} = 0\\ s_{13} = s_{23} = s_{14} =\\ = s_{24} < 0 \end{array}$ Ì ĽL, l 9 z 3 ŝ Соотношение в приведенных четырехсторонниках Делоне Тип ячейки Браве номер четырех сторонника $s_{12} = s_{13} = s_{23} = s_{23} = s_{14} = s_{24} = s_{34} < 0$ $s_{13} = s_{28} = s_{14} = s_{24} < 0;$ $s_{12} = s_{24} < 0;$ $s_{12} = s_{34} < 0$ $s_{13} = s_{23} = s_{14} = s_{24} < 0$ = $s_{24} < 0$ $s_{12} = 0$ l z S ł ł I ~ Ļ 4 $\begin{array}{l} s_{12} = s_{13} = s_{23} = 0\\ s_{14} = s_{24} = s_{34} < 0 \end{array}$ $s_{13} = s_{23} = 0$
 $s_{12} = s_{14} = s_{24} < 0$ $s_{12} = s_{13} = s_{23} = 0$ $s_{14} = s_{24} < 0$ Д, Гексагональная Тетрагональная Кубическая Система

39—119

Продолжение

	Å			15			
	F			$s_{13} = s_{23} = s_{14} = s_{24} < 0$ = $s_{24} < 0$			
<u></u>	ž			13	13	14	
мер четырехсторонни	I	1		$s_{12} = s_{43} < 0$ $s_{14} = s_{23} < 0$ $s_{13} = s_{24} < 0$	$S_{12} = S_{34} = 0$ $S_{14} = S_{23} < 0$ $S_{13} = S_{24} < 0$ $S_{13} = S_{24} < 0$	$\begin{array}{c} s_{12} = 0\\ s_{14} = s_{13} < 0\\ s_{23} = s_{24} < 0 \end{array}$	
ве и но	ŝ			11			
Тип ячейки Бра	c	i		$s_{13} = s_{23} = 0$ $s_{14} = s_{24} < 0$			
	Ř	œ	6	10			
	ď	$s_{12} = s_{13} = s_{23} < 0$ $s_{14} = s_{24} = s_{24} < 0$	$s_{12} = s_{34} = 0$ $s_{13} = s_{23} = s_{24} < 0$	$s_{12} = s_{13} = s_{23} = 0$	•		<u> </u>
CTIOTOTO D		Ромбоэдриче- ская		Ромбическая			

Продолжение

-
_

ырехсторонникам	Расчетные формулы	$a = V - s_{14}; b = V - s_{24}$ $c = V - s_{34}; a = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$a = V - 2s_{14} - 4s_{12}$ $b = V - 2s_{14}; \ c = V - s_{24}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ $a = V - 2s_{1,0} - 2s_{1,1}$	$b = V - \frac{1}{2s_{14} - 2s_{31}}$ $c = V - \frac{1}{2s_{31} - 2s_{12}}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ $a = V - 2s_{31}$	$b = V - 2s_{14}$ $c = V - 2s_{31} - 2s_{14}$ $a = B = a - 00^{\circ}$
M 461	тырех сто- тырех сто- ронника	10	=	12		13	
гриодов решетки по приведенны	Расчетные формулы	$a = b = V - 2s_{14}$ $c = 2 V - s_{14} - s_{34}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ $a = b = V - 2s_{14}$	$c = V - s_{34}$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$a = V - s_{14} - 2s_{12}$ $\alpha = \arccos \frac{s_{12}}{\sigma}$	$-s_{14} - 2s_{12}$	$ a = y - s_{14} - s_{91} $ $ a = arccos - s_{14} - s_{31} $ $ - s_{14} - s_{31} $
Ш ВИН	Номер че- тырехсто- роннка	9	2		ø	o	>
формулы для вычисле	Расчетные формулы	$a = b = c = V - \frac{1}{s_{14}}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$a = b = c = 2 V - \frac{s_{14}}{s_{14}}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$a = b = V - s_{14}$ $c = V - s_{}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$a = b = V - \frac{2s_{12} - 2s_{14}}{2s_{14}}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
	Ромер че- тырехсто- ронника	1	23	4		<u>م</u>	

Продолжение	Расчетные формулы	$a = V - 4s_{23} - 2s_{31}$ $b = V - s_{24} - s_{23}$ $c = V - 2s_{14}; \alpha = \beta = 90^{\circ}$ $\gamma = \operatorname{arc \cos \frac{2s_{23}}{ab}}$ $\gamma = \operatorname{arc \cos \frac{2s_{23}}{ab}}$ $a = V - 2s_{31} - 2s_{14} - 4s_{34}$ $b = V - 2s_{31} - 2s_{14} - 4s_{34}$ $b = V - 2s_{31} - s_{12} - s_{34}$ $c = V - 2s_{31} - s_{12} - s_{34}$ $c = V - 2s_{31} - s_{12} - s_{34}$ $\gamma = \operatorname{ars \cos \frac{2s_{31} + 2s_{34}}{ab}}$
	ронника тырехсто- Номер че-	20
	Расчетные формулы	$a = V \frac{2s_{31} - 2s_{14}}{b = V - 2s_{31} - 2s_{34}}$ $c = V - 2s_{31} - 2s_{34}$ $c = V - 2s_{31} - 2s_{14}$ $\gamma = \operatorname{arc \cos} \frac{2s_{31}}{ab}$ $a = V - 2s_{31} - 2s_{4}$ $b = V - 2s_{31} - 2s_{4}$ $c = V - 2s_{31} - 2s_{4}$ $a = V - 2s_{31} - 2s_{14} - 4s_{12}$ $a = V - 4s_{34} - 4s_{23} - 2s_{14}$ $a = V - 4s_{34} - 4s_{23} - 2s_{14}$ $a = V - 4s_{34} - 4s_{23} - 2s_{14}$ $a = V - 4s_{34} - 4s_{23} - 2s_{14}$ $a = V - 4s_{34} - 4s_{23} - 2s_{14}$ $b = V - 2s_{31} - 2s_{14} - 4s_{12}$ $a = V - 4s_{34} - 4s_{23} - 2s_{14}$ $a = V - 4s_{34} - 4s_{23} - 2s_{14}$ $a = V - 4s_{34} - 4s_{23} - 2s_{14}$ $a = V - 2s_{34} - 2s_{34} - 2s_{34}$ $a = V - 2s_{34} - 2s_{34} - 2s_{34}$ $a = V - 4s_{34} - 4s_{23} - 2s_{14} - 3s_{14}$ $b = V - 2s_{34} - 2s_{34} - 2s_{14} - 3s_{14}$
	Номер че- тырехсто- ронника	17 18 19
	Расчетные формулы	$a = V - 2s_{24}; b = V - 2s_{14}$ $c = V - 2s_{14} - 2s_{24} - 4s_{34}$ $a = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ $a = V - 4s_{14} - 4s_{12}$ $b = V - 4s_{14} - 4s_{24}$ $c = V - 4s_{14} - 4s_{24}$ $a = V - 4s_{14} - 5s_{24}$ $a = V - s_{12} - s_{24} - s_{24}$ $a = V - s_{12} - s_{24} - s_{12}$ $b = V - s_{12} - s_{24} - s_{12} - s_{24}$ $c = V - s_{24} - s_{12} - s_{24} - s_{14} - s_{14} - s_{12} - s_{24} - s_{14} - s_{14} - s_{15} - s_{24}
	Номер че- тырех сто- биника	

-
ົ
~
0
5
- 35
- 0
~
~
0
θ
0
Q
-

пнәжиооод п	ные формулы	$\frac{5_{12} - 5_{14} - 5_{31}}{5_{12} - 5_{24} - 5_{31}}$ $\frac{5_{12} - 5_{24} - 5_{23}}{5_{23} - 5_{24} - 5_{31}}$ $\cos \frac{5_{23}}{bc};$ $c \cos \frac{5_{31}}{ca}$ $c \cos \frac{5_{12}}{ca}$	ab	ИЛОЖЕНИЕ 14	z b _R	25 25 25 25 25 25 25 25 25 25
	Расчет	$a = V - \frac{a}{b} = V - \frac{b}{c} = V - \frac{b}{c} = \frac{b}{c} $		iЦ (Элемент	U Pau Bau U Pau
	ронника тырехсто- Номер че	24		0-12 CM)	b_R	1,03 0,75 0,62 0,65 0,66 0,66 0,61 0,61
	мулы	$\gamma = 90^{\circ}$		онов (<i>b_n</i> ·1	N	82883338 444433338
	ісчетные фој	$V = \frac{V_{-s_{14}}}{V_{-s_{23}}}$ $V = \frac{s_{24}}{s_{23}}$ $= \operatorname{arc cos} = \frac{s_{31}}{ca};$ $\cos \frac{s_{31}}{ca};$		ния нейтр	Элемент	Age Score
	Å	$ \begin{array}{c} a = \\ b = \\ c = \\ \beta = arc \end{array} $		го рассея	$b_{\rm H}$	8.9 9,9 9,9 9,3 9,3 9,3 9,4 9,6 9,6 9,6 9,6 9,6 9,6 9,6 9,6 9,6 9,6
-a	ронника Тырехсто Номер че	53		ядерно	N	128222882
	ыпули	$\frac{-s_{31}}{-s_{31}}$ $\frac{-s_{31}}{-s_{31}}$ $\frac{s_{23}}{5c}$ $\gamma = 90^{\circ}$		Амплитуды	Элемент	Samo Carse
	ісчетные фој	$= V - \frac{s_{14}}{s_{24}} = 1 - \frac{s_{24}}{s_{24}} = \frac{1}{arc} \cos \frac{s_{31}}{ca};$			b_{R}	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
	P	b = a c = = a = c = a = b = a = c = a = c = a = c = a = c = a = c = a = c = a = c = a = c = a = c = c			2	114978 1318976411
-0. -91	а дэмон гэхэдыг гэхэдмг				Элемент	M SONCEDI

Амплитуды атомного рассеяния электронов по Иберсу — Вайнштейну

]	1,20	0,017 0,052 0,05 0,05 0,05 0,05 0,011 0,113 0,114 0,121 0,121 0,223 0,224 0,220 0,224 0,225
	1,00	0,024 0,024 0,100 0,12 0,12 0,22 0,22 0,23 0,23 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,34 0,12 0,12 0,12 0,12 0,13 0,13 0,33 0,33 0,34 0,12 0,12 0,12 0,13 0,13 0,13 0,34 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,33 0,34 0,33 0,33 0,34 0,33 0,34 0,33 0,33 0,34 0,34 0,34 0,33 0,34
	0,80	0,0037 0,0068 0,124 0,124 0,233 0,333 0,333 0,442 0,442 0,442 0,442
	0,70	0,048 0,11 0,15 0,15 0,22 0,23 0,27 0,27 0,27 0,27 0,27 0,35 0,35 0,55 0,55 0,55 0,55 0,55 0,55
	0.60	0,064 0,109 0,224 0,35 0,55 0,55 0,55 0,55 0,55 0,55 0,55
	0,50	$\begin{array}{c} 0,089\\ 0,119\\ 0,119\\ 0,25\\ 0,559\\ 0,5$
	0,40	$\begin{array}{c} 0,131\\ 0,138\\ 0,56\\ 0,56\\ 0,56\\ 0,78\\ 0,7$
, Å-1	0,35	$\begin{array}{c} 0,160\\ 0,216\\ 0,31\\ 0,74\\ 0,92\\ 0,93\\ 0,92\\ 1,10\\ 1,1$
sin &/A.	0,30	$\begin{array}{c} 0,199\\ 0,2509\\ 0,250\\ 0,92\\ 1,00\\ 1,02\\ 1,03\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1,03\\ 1,04\\ 1$
, А при	0,25	$\begin{array}{c} 0,249\\ 0,538\\ 0,538\\ 0,538\\ 1,04\\ 1,15\\ 1,15\\ 1,22\\ 1,22\\ 1,22\\ 1,22\\ 1,22\\ 1,22\\ 1,22\\ 1,22\\ 1,22\\ 2,32\\ 2$
-	0,20	$ \begin{array}{c} 0,328\\ 0$
	0,15	$\begin{array}{c} 0,382\\ 0,368\\ 1,76\\ 1,78\\ 1,78\\ 1,78\\ 1,78\\ 1,78\\ 1,78\\ 1,78\\ 1,78\\ 2,63\\ 3,55\\ 3,5$
	0,10	$\begin{array}{c} 0,453\\ 0,453\\ 2,224\\ 5,224\\ 5,297\\ 5,43\\ 5,401\\ 5,43\\ 5,401\\ 5,43$
	0.05	(7,0)
	0.00	$ \begin{array}{c} (0,252) \\ (0,445) \\ (0,445) \\ (0,445) \\ (0,445) \\ (0,445) \\ (0,445) \\ (0,445) \\ (0,45) \\ (0,0)$
	2	-96426 280012 6429280
тнэ	мэпе	KACINPISA MARTON CUBELIA

623

:-

Продолжение

	1.20	0,26	0,29	0,32 0,34 35	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0,39 0,41	0,42 0,43 0,44	0,45 0,47 0,47	0,89
	1,00	0,35	0,39 0,41	0,45 0,47 0,47	0,50	0,54 0,56	0,59	0,62 0,64	1,18 1,23
	0,80	0,52	0,51	0,66 0,69 0,69	0,74 0,77	0,78 0,81	000 885 885	0,908	1,70
	0,70	0,65	0,72	0,83	0,92	0,96	1,01	1,04 1,05	1,96 2,05
	0,60	0,84	0,93	1,04 1,08	1,14	1,19	1,23 1,23	1,27 1,29	2,39 2,51
	0,50	1,12	1,23	1,36	$1,46 \\ 1,47$	1,48 1,50	1,54 1,57	1,60	3,16
	0.40	1,55	1,67	1,79 1,82 1,84	$1,86\\1,87$	1,88 1,91 1,91 1,94	1,99 2,05	2,12 2,19 9,97	3,85
f. Å. при sin <i>Ф</i> /A. Å ⁻¹	0,35	1,84	(1,97) (2,02) (2,02)	(2,08) (2,11) (2,12)	(2, 13) 2, 12	$^{(2,11)}_{2,18}$	2,31 2,40	2,49 2,58 3,46	4,72
	0,30	2,20	2,33	2,44 2,45 2,46	2,47 2,46	2,45 2,53 63	2,74 2,86	2,97 3,08 4,05	5,50
	0,25	2,69 2,75	2,2,2,2 2,8,8,5 8,8,8,5	$2,91 \\ $	2,88 2,88	3,00 3,00 16 16	3,32	3,60 3,71 4,75	6,48
	0,20	3,50 3,50	3,55 3,55 3,57	3,55 3,54 3,51	3,48	3,39 3,64 87	4,07	4,37 5,58	7,43
	0,15	4,54 4,63	4,63	4,48 4,41 4,34	$^{4}_{4,19}$	4,11 4,51 4,81	5,01 5,18	5,25 5,31 6,51	9,18
	0,10	6,40 6,30	6,20 6,06 5,86	5,72 5,55 5,41	5,27 $5,11$	4,98 5,62 5,93	6,05 6,05	$ \begin{array}{c} 6,15 \\ 6,13 \\ 7,47 \end{array} $	11,80 10,82
	0,05	8,71 8,35	7,95 7,60 7,26	$7,00 \\ 6,70 \\ 6,41 \\ 6,41 \\ $	6,22 6,00	5,84 6,70 6,89	6,99 6,99	$6,80 \\ 6,70 \\ 8,24$	12,26
	0,00	10,46 (9,7)	(8,9) (8,4) 68,0	(7,7) (7,4) (1,1)	(0, 8) 16, 5	6,2 (7,5) (7,8)	(7, 8) (7, 7)	(7,3) (7,1) (8,8)	(14) (13,3)
	z	20	55323	25 26	58	%33 %33 %3	33 34	35 36 47	74 80
тнэмэпС		SS	5<5	Mn Co Co	5. S	589	Se	Br Ag	₽g

. 624

Длина волны электронов и релятивистские поправки при разном ускоряющем напряжении

при разном ускортисации и									
U, B	λ, Α	$\lambda^{-1}, \\ {}^{o-1}_{A}$	<i>m/m</i> 0	m100]m	V/C	<i>u</i> / <i>u</i> ₁₀₀	(v/c)²		
1 100 500 1000 2000	12,26 3,878 1,226 0,5483 0,3876 0,2740	0,0815 0,2579 0,8154 1,824 0,580 3,650	1,000020 1,000196 1,0001957 1,0009780 1,00196 1,00391	1,196 1,196 1,195 1,195 1,195 1,193 1,191	0,0020 0,0063 0,0198 0,0442 0,0625 0,0882	0,0036 0,0114 0,0361 0,0806 0,1139 0,1609	0,0000039 0,0000391 0,0003913 0,001954 0,003902 0,007782		
3000 4000 5000 6000 7000 8000	0,2236 0,1935 0,1730 0,1579 0,1461 0,1366	4,473 5,167 5,780 6,335 6,845 7,322	1,00587 1,00783 1,00878 1,01174 1,01370 1,01566	1,189 1,186 1,184 1,182 1,179 1,177	0,1079 0,1244 0,1389 0,1519 0,1638 0,1749	0,1968 0,2269 0,2533 0,2771 0,2989 0,3190	0,01164 0,01547 0,01929 0,02308 0,02684 0,03059		
$\begin{array}{r} 9000 \\ 1 \cdot 10^4 \\ 2 \cdot 10^4 \\ 3 \cdot 10^4 \\ 4 \cdot 10^4 \\ 5 \cdot 10^4 \end{array}$	0,1287 0,1220 0,0859 0,0698 0,0602 0,0536	7,770 8,194 11,64 14,33 16,62 18,67	1,01761 1,01957 1,0391 1,0587 1,0783 1,0978	1,175 1,173 1,151 1,129 1,109 1,089	0,1852 0,1850 0,2719 0,3284 0,3741 0,4127	0,3379 0,3557 0,4959 0,5990 0,6823 0,7528	0,03432 0,03802 0,07391 0,1078 0,1399 0,1703		
$\begin{array}{r} 6.10^{4} \\ 7 \cdot 10^{4} \\ 8 \cdot 10^{4} \\ 9.10^{4} \\ 1 \cdot 10^{5} \\ 2.10^{5} \end{array}$	0,0487 0,0448 0,0418 0,0392 0,0370 0,0251	20,55 22,30 23,95 25,52 27,02 39,87	1,1174 1,1370 1,1566 1,1761 1,1957 1,3914	1,070 1,052 1,034 1,017 1,0000 0,8594	0,4462 0,4759 0,5024 0,5264 0,5482 0,6953	0,8139 0,8680 0,916 0,0609 1,000 1,268	0,1991 0,2264 4 0,2524 2 0,2771 0,3005 0,4835		
3.10^{5} $4 \cdot 10^{5}$ $5 \cdot 10^{5}$ $6 \cdot 10^{5}$ 7.10^{5} 8.10^{5}	0,0197 0,0164 0,0142 0,0126 0,0113 0,0103	50,80 60,83 70,36 79,57 88,56 97,38	1,5871 1,7828 1,9785 2,1742 2,3698 2,5655	0,7534 0,6707 0,6044 0,5500 0,5045 0,4661	0,7765 0,8279 0,8629 0,8879 0,9066 0,9209	1,416 1,510 1,574 1,620 1,654 1,680	$\begin{array}{c} 0,6030\\ 0,6854\\ 0,7445\\ 0,7884\\ 0,8219\\ 0,8481 \end{array}$		
$9.10^{5} \\ 1.10^{6} \\ 2.10^{6} \\ 4.10^{6} \\ 6.10^{6} \\ 8.10^{6} \\ 1.10^{6} $	0,0094 0,0087 0,0050 0,0028 0,0019 0,0015 0,0015 0,0012	106,1 114,7 198,3 361,5 523,5 685,2 846,8	2,7612 2,9569 4,9138 8,8277 12,742 16,655 20,569	0,4330 0,4044 0,2433 0,1354 0,0938 0,0718 0,0581	0,9321 0,9411 0,9791 0,9936 0,9965 0,9982 0,9988	1,700 1,717 1,786 1,812 1,818 2,1,818 2,1,821 3,1,822	0,8688 0,8856 0,9580 0,9872 0,9938 0,9964 0,9976		
		1					<u> </u>		

приложение 17

Экстинкционные длины ξ_{d} (в 10⁻⁷ мм) для дифракции электронов (U=100 кВ) в некоторых кристаллах

5	вя	g	519	438	1023	324	608	244	683	501	1140	I	I	1	I	I	1
	рнальн I	Zr	594	493	1151	379	691	317	837	590	1333		ļ	1		1	1
	гексаго решетка	Zn	533	497	1180	351	704	260	762	578	1339	I	1	1	1	1	
	пактная	S	467	429	1027	306	620	248	702	524	1215		I		1		1
	Ком	Mg	1509	1405	3348	1001	2018	811	2310	1710	3917	ł	1		I	1	
	-әже	тО эин	1100	1120	$2\bar{2}00$	1101	$2\bar{2}01$	0002	$1\bar{1}02$	$11\bar{2}2$	$2\bar{2}02$	1	1			1	
o amonto tr	bomotiva	az	261	367	451	539	619	669	781	863	944	1024	1102	1178	1251	1251	1390
		е 	270	395	503	909	712	820	927	1032	1134	1231	1324	1414	1500	1500	1663
	аже-	то опн	110	200	211	220	310	222	321	400	411	420	332	422	510	431	521
		ogw	2726	461	662	11797	852	1033	10756	1201			1		1	1	1
			1717	645	942	2199	1210	1463	3352	1710	ł	1	ł	1		1	1
		2	240	266	359	418	436	505	555	572	638	688	688	772	822	838	838
етка		HR .	159	179	248	292	307	363	406	420	477	519	519	587	626	638	638
K. pem		ž.	147	166	232	274	288	343	385	398	453	494	494	558	594	606	606
L H			224	255	363	433	455	544	611	634	724	792	792	901	964	984	984
	Ž		236	275	409	499	529	652	745	776	896	983	983	1120	1196	1221	1221
	5	3	242	281	416	505	535	654	745	776	897	985	985	1126	1206	1232	1232
	A		556	673	1057	1300	1377	1672	1877	1943	2190	2363	2363	2637	2798	2851	2851
.	r paxe	ин Ю	111	200	220	311	222	400	331	420	422	511	333	440	531	600	442

Экспериментальные значения коэффициентов упругости (в 10⁻¹¹ Па)

Металл	S ₁₁	S ₄₁	\$12	Металл	\$11	S41	S ₁₃
Ag Al Au C (алмаз) Cr Cu Cu c-Fe Ge Mo	2,32 1,57 2,33 0,095 0,305 1,498 0,743 0,978 0,28	2,29 3,51 2,38 0,174 0,992 1,326 0,846 1,490 0,91	$\begin{array}{c} -0,99\\ -0,568\\ -1,065\\ -0,099\\ -0,049\\ -0,629\\ -0,277\\ -0,266\\ -0,078\end{array}$	Nb Ni Pb Si Ta Th W β-латунь (CuZn)	1,22 0,734 9,28 0,768 0,68 2,72 0,257 3,53	1,760,8026,941,2561,202,090,6601,22	$\begin{array}{c}0,50\\ -0,274\\ -4,24\\ -0,214\\ -0,25\\ -1,07\\ -0,073\\ -1,62\\ \end{array}$

Кубическая решетка

Гексагональная решетка

Металл	\$11	\$ ₃₃	S ₁₄	\$ ₁₂	S ₁₃
Cd Co Mg Ti Zn Be Zr	1,26 0,472 2,20 0,96 0,838 3,59 1,01	3,62 0,319 1,97 0,69 2,838 3,32 0,798	5,90 1,324 6,10 2,10 2,61 6,45 3,125	$\begin{array}{r}0,15\\0,231\\ -0,785\\ -0,47\\ -0,053\\ -0,313\\ -0,404\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} -0,93 \\ -0,069 \\ -0,50 \\ -0,731 \\ -0,141 \\ -0,241 \end{array}$

Для кубических кристаллов в направлении [uvw]:

$$\frac{(E)_{uvw}^{-1} = s_{11} - 2[(s_{11} - s_{12}) - 0.5s_{44}](u^2v^2 + u^2w^2 + v^2w^2)}{(u^2 + v^2 + w^2)};$$

$$\frac{(G)_{uvw}^{-1} = s_{44} + 4[(s_{11} - s_{12}) - 0.5s_{44}](u^2v^2 + u^2w^2 + v^2w^2)}{(u^2 + v^2 + w^2)}$$

Для гексагональных кристаллов в направлении, составляющем угол а с осью с:

$$(E_{uvw})^{-1} = s_{11} \sin^4 \alpha + s_{33} \cos^4 \alpha + (2s_{13} + s_{44}) \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \alpha, (G_{uvw})^{-1} = s_{44} + (s_{11} - s_{12} - 0, 5s_{44}) \sin^2 \alpha + (2s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44}) \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \alpha.$$

Приблизительное значение коэффициента Пуассона в данном направлении v = 1 - E/2G.

Часть первая, раздел І

Бокий Г. В. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.

Васильев Д. М. Физическая кристаллография. М.: Металлургия. 1981. 279 c.

Гладышевский Е. И., Кристаллохимия силицидов и германидов. М.: Металлургия, 1971. 296 с.

Крипякевич П. И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 288 с. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов: Пер.

с англ. М.: Мир, 1977. Т. I-419 с. Т. II-472 с.

Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 639 с.

Смителлс К. Металлы: Справочник: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980. 447 с.

Современная кристаллография. /Гл. редактор академик Вайн-штейн Б. К. М.: Наука, 1979. Т. 1—384 с. Т. 2—360 с.

Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 392 c

Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз: Пер. с нем. М.: Металлургия, 1971. 532 с.

Часть первая, Раздел II

Бублик В. Т., Дубровина А. Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. М.: Металлургия, 1978. 272 с.

Вустер У. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в кристаллах: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1963, 390 с.

Гинье А. Рентгенография кристаллов: Пер. с франц. М.: Физматгиз, 1961, 604 с.

Денель А. К. Дефектоскопия металлов. М.: Металлургия, 1972. 196 c.

Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1950. 572 с.

Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1978. 278 с.

Каули Дж. Физика дифракции: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 432 с. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.

Маренков О. С., Комков Б. Г. Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического излучения. Л.: НПО «Буревестник», 1978. 274 с.

Пинскер З. Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 368 с.

Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 c.

Румянцев С. В., Добромыслов В. А., Борисов О. И. Типовые методики радиационной дефектоскопии и защиты. М.: Атомиздат, 1979. 202 c.

Синхротронное излучение в исследовании твердых тел: Пер. с англ. /Под ред. Соколова А. А. М.: Мир. 1970. 354 с.

Терминасов Ю. С., Тузов Л. В. —УФН, 1964, т. 83, с. 222. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 280 с.

Шпольский Э. В. Атомная физика. Т. II. М.: Наука, 1974. 448 с. Электронная спектроскопия: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 494 с.

Часть первая, раздел III.

Азаров Ц., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1961. 380 с.

Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. І. М.: Изд-во МГУ, 1964. 489 с.

Бублик В. Т., Дубровина А. Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. М.: Металлургия, 1978. 272 с.

Бэкон Дж. Дифракция нейтронов: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1957. 646 c.

Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Т. І. М.: Наука, 1979. 384 c.

Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. М.: Изд-во АН CCCP, 1956. 314 c.

Васильев Д. М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия, 1977. 248 с.

Ватолин А. Н., Пастухов Э. А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 199 с.

Гинье А. Рентгенография кристаллов: Пер. с франц. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.

Гуревич И. И., Тарасов Л. В. Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965. 607 с.

Жданов Г. С., Илюшин А. С., Никитина С. В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. М.: Наука, 1980. 254 с.

Зевин Л. С., Завьялова Л. Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М.: Недра, 1974. 180 с.

Изюмов Ю. А., Озеров Р. П. Магнитная нейтронография. М.: Гостехиздат, 1965. 532 с.

Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 384 с.

Митчел С. — В кн.: Приборы и методы физического металловедения: Пер. с англ. М.: Мир, 1973, т. I, с. 332-420.

Михеев В. В. Рентгенометрический определитель минералов. М.:

Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. Харьков: Изд-во ХГУ, 1967. 476 с.

Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. II. М.: Изд-во МГУ, 1960. 632 с.

Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 c.

Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сплавов. М.: Высшая школа, 1980. 327 с. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М.:

Физматгиз, 1963. 280 с.

Хейкер Д. М., Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л.: Машиностроение, 1973. 256 с.

Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 256 с.

Часть вторая. Раздел 1

Бабарэко А. А. — В кн.: Итоги науки и техники, серия МиТОМ. Т. 13. М.: ВИНИТИ, 1980, с. 79-149.

Бублик В. Т., Дубровина А. Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. М.: Металлургия, 1978. 272 с. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов:

Пер. с нем. М.: Металлургия, 1969. 654 с.

Васильев Д. М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия, 1977. 248 с. Вишняков Я. Д. Современные методы исследования структуры

деформированных кристаллов. М.: Металлургия, 1975. 480 с.

Иванов А. Н., Агеев М. Н., Уманский Я. С. — ФММ, 1978, т. 45, c. 1277.

Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1978. 278 с.

Каган А. С., Уникель Д. П. — Заводская лаборатория, 1980, № 5. c. 406.

Козьма А. А., Аринкин А. В., Михайлов И. Ф. и др. — ФММ, 1973, т. 36, с. 596.

Комяк Н. И., Мясников Ю. Г. Рентгеновские методы и аппаратура для определения напряжений. Л.: Машиностроение, 1972. 88 с. Костюкова Е. П., Пищик Б. Л., Ровинский Б. М. — Кристалло-

графия, 1970, т. 15, с. 1182.

Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с. Кудрявцев И. П. — Текстуры в металлах и сплавах. М.: Метал-

лургия, 1965. 292 с.

Новиков И. И. Дефекты кристаллической решетки металлов. М.: Металлургия, 1968. 188 с.

Прямые методы исследования дефектов в кристаллах: Пер. с англ. /Под ред. Елистратова А. М. М.: Мир, 1965. 274 с.

Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 c.

Теория образования текстур в металлах и сплавах. /Вишняков Я. Д., Бабарэко А. А., Владимиров С. А., Эгиз И. В. М.: Наука, 1979. 478 c.

Тейлор А. Рентгеновская металлография: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1965. 664 с.

Уоррен Б. --- В кн.: Успехи физики металлов: Пер. с англ. М.: Металлургиздат, 1963, т. V, с. 172-237.

Часть вторая, раздел II

Гинье А. Неоднородные металлические твердые растворы: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1962. 206 с.

Захарова М. И. Атомнокристаллическая структура и свойства металлов и сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1972. 216 с.

Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 282 с.

Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.

Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 276 с. Лысак Л. И., Николин Б. И. Физические основы термической об-

работки стали. Киев: Техника, 1975. 184 с.

Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and alloys. v. I, London, 1958, 1044 p; v. II, Oxford, 1967. 1446 p.

Рейнор Г. --- В кн.: Физическое металловедение: Пер. с англ. /Под ред. Новикова И. И. М.: Мир, 1968. Т. 2, с. 38-131.

Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 c

Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. М.: Атомиздат, 1978. 352 c.

Финкель В. А. Высокотемпературная рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1968. 204 с.

Финкель В. А. Низкотемпературная рентгенография. М.: Металлургия, 1971. 256 с.

Хачатирян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 208 с. Чуистов К. В. Модулированные структуры в стареющих сплавах.

Киев: Наукова думка, 1975. 162 с.

Часть вторая, раздел III

Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. М.: Изд-во АН CCCP. 1956. 314 c.

Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Металлургия, 1971. 366 с.

Локальные методы анализа материалов /Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф., Жуков А. А., Черепин В. Т. М.: Металлургия, 1973. 296 c.

Кантор М. М. — Заводская лаборатория, 1981, № 11, с. 45.

Нефедов В. И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии /Итоги науки и техники, серия: строение молекул и химичес-

кая связь, Т. 1. М.: ВИНИТИ, 1973. 168 с. Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976. 296 с.

Приборы и методы физического металловедения. Вып. 2. Пер. с англ. /Под ред. Вейнберга Ф. М. М.: Мир, 1974. 364 с.

Практическая растровая микроскопия: Пер. с англ. /Под ред. Гоулдстейна Дж. и Яковица Х. М.: Мир, 1978. 656 с.

Tomas G., Goringe M. - J. Wilej Interscience Publication. N.-Y., Toronto, 1979, p. 388.

Утевский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.

Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микро-скопии: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 472 с.

Черепин В. Т., Васильев М. А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1975. 204 с.

Чуховский Н. А., Данишевский А. — Кристаллография. 1979. т. 24. вып. I. с. 18-25.

Шильман А. Р., Фридрихов С. А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела, М.: Наука, 1977. 552 с.

Электронная микроскопия тонких кристаллов: Пер. с англ. /Хирш П., Хови А., Николсон П., Пэшли Д., Уилан М. М.: Мир, 1968. 574 c.

Электронномикроскопическое изображение дислокаций и дефектов упаковки. Справочное руководство /Под ред. Косевича В. М. и Палатника Л. С. М.: Наука, 1976, 223 с.

Электронная спектроскопия кристаллов: Пер с англ. М.: Мир, 1971. 494 c.

Яков Семенович Уманский Юрий Александрович Скаков Александр Николаевич Иванов Леонид Николаевич Расторгуев

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ, И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Редакторы издательства Ю. Р. Хмельнов, А. И. Зимина Художественный редактор А. И. Гофилейн Технический редактор Н. А. Коровина Корректоры Е. В. Якиманская, Н. П. Собко

ИБ № 2067

Сдано в набор 13.05.82. Подписано в печать 27.09.82. Т-18060. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. Гарнитура лигературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 33,18. Усл. кр.-отт. 33.39. Уч.-изд. л. 35,12. Тираж 13 000 экз. Заказ 119. Цена 1 р. 40 к. Изд. № 0419

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли 600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7