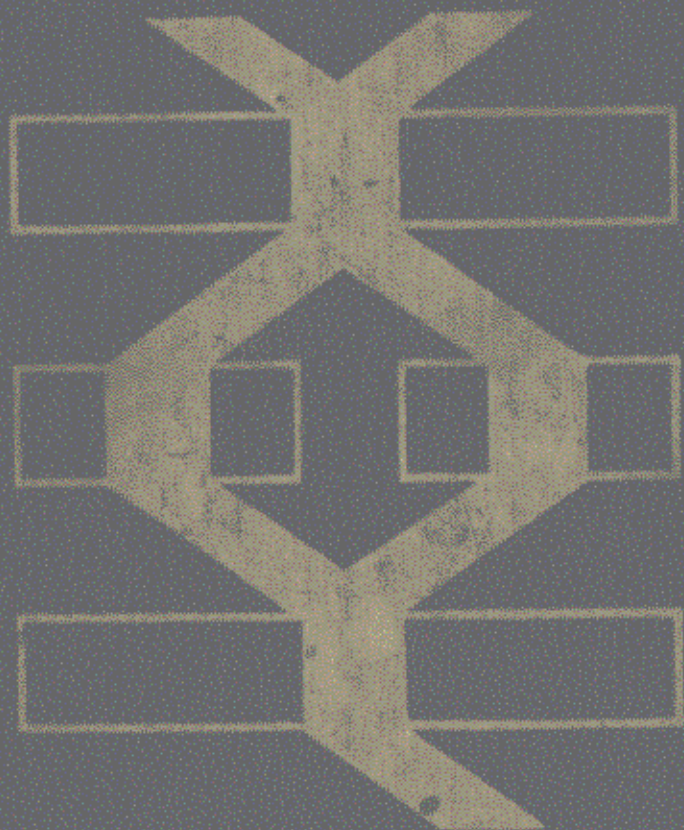
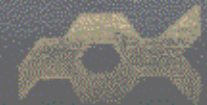


В. И. ЖВЕРОНОВА, Г. П. РЕВКЕВИЧ

ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ



THE UNIVERSITY OF CHICAGO



В. И. ИВЕРОНОВА, Г. П. РЕВКЕВИЧ

ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

**ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ДОПОЛНЕННОЕ И ПЕРЕРАБОТАННОЕ**

**Допущено Министерством высшего и среднего специаль-
ного образования СССР в качестве учебного пособия
для студентов физических специальностей высших учеб-
ных заведений**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1978**

УДК 548.732

Рецензент:
кафедра рентгенографии
Московского института стали и сплавов

Иверонова В. И., Ревкевич Г. П.

Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2.
М., Изд-во Моск. ун-та, 1978.
278 с. 145 ил.

Предлагаемое учебное пособие посвящено применению теории рассеяния рентгеновских лучей к исследованию реальных кристаллов, а также основам динамической теории и ее применению к исследованию почти совершенных кристаллов. Во втором издании дополнительно рассмотрены вопросы рассеяния на модулированных структурах, комплексах Гинье. Изложены основы метода флюктуационных волн для расчета интенсивности диффузного рассеяния на флюктуациях состава и смещений в случае как точечных, так и протяженных дефектов.

Книга рассчитана на студентов физических факультетов университетов и технических вузов, кроме того, может быть использована научными работниками, применяющими дифракционные методы для исследования структуры реальных твердых тел.

И 20405—117
077(02)—78 81—78

© Издательство Московского университета, 1978 г.

Эта книга написана на основании курса лекций, читавшегося в течение ряда лет одним из авторов студентам физического факультета Московского государственного университета. При написании книги предполагалось, что читатель знаком с основами структурного анализа кристаллов, т. е. лауэвской кинематической теорией рассеяния рентгеновских лучей.

В кинематической теории принимается, что кристалл состоит из малых блоков (линейные размеры их порядка 10^{-5} см), повернутых друг относительно друга на малые углы (порядка минут и более). При подсчете интенсивности рассеяния от одного малого блока складываются (с учетом разности фаз) амплитуды волн, рассеянных всеми атомами блока, а затем интенсивность определяется как квадрат этой суммы (квадрат модуля амплитуды рассеяния всем блоком). Суммарная интенсивность рассеяния от всего кристалла равна сумме интенсивностей рассеяния разными блоками, так как повороты и смещения блоков друг относительно друга нерегулярны.

Каждый блок в первом приближении предполагается построенным совершенно правильно, т. е. все элементарные ячейки полностью идентичны. Благодаря малости блоков можно пренебречь взаимодействием падающей и рассеянных волн. Кристалл, состоящий из таких малых, но правильных блоков, называется идеально-мозаичным.

Для целей собственно структурного анализа такое представление о кристалле — достаточно хорошее приближение. Однако структура реальных кристаллов фактически гораздо сложнее и многообразнее. Структура блоков (если кристалл мозаичный) никогда не является вполне правильной. Приведем некоторые примеры нарушений правильности структуры кристалла. В кристаллах твердого раствора в разных узлах решетки находятся разные атомы и структурная амплитуда F для разных ячеек разная. Дислокации в кристалле приводят к статическим смещениям атомов из положений равновесия и нарушают правильное размещение атомов в решетке. Тепловое движение приводит к смещению атомов из правильных положений. Возникает нарушение правильности при деформации кристалла и т. п. Все эти вопросы требуют своего рассмотрения, и одна из задач первой части книги — изложение теории рассеяния на таких дефектных структурах.

Геометрия картины дифракции во всех случаях таких нарушений не меняется или почти не меняется. В основном перераспределяется интенсивность в обратном пространстве \mathcal{S} (S/λ) так, что узлы обратной решетки, где сосредоточена интенсивность рассеяния, размываются, соотношения интенсивностей в отдельных местах меняется и появляется диффузное рассеяние между узлами обратной решетки.

До сих пор мы говорили о нарушении правильности структуры блоков, из которых состоит мозаичный кристалл. Однако предположение Лауэ о том, что кристалл всегда состоит из большего числа мозаичных блоков, рассеивающих независимо, далеко не всегда справедливо. Природные кристаллы (особенно минералы) обычно состоят из довольно крупных блоков ($l > 10^{-4}$ см). В настоящее время в лабораториях выращивают очень крупные совершенные монокристаллы полупроводниковые и металлические кристаллы. При рассмотрении рассеяния рентгеновских лучей такими кристаллами уже нельзя пренебрегать взаимодействием рассеянной и падающей волн, и кинематическая теория Лауэ в этом случае просто неприменима.

Теория рассеяния такими совершенными кристаллами получила название динамической теории, основы которой изложены во второй части книги. Динамическая теория показывает, что геометрия дифракционной картины практически совпадает с картиной, рассчитанной по кинематической теории, но интенсивности, вычисленные по формулам, даваемым этими двумя теориями, могут отличаться больше чем на порядок. Кроме того, динамическая теория позволила понять и рассчитать ряд экспериментальных фактов, необъяснимых с точки зрения кинематической теории. На основе динамической теории разработаны специальные, очень чувствительные экспериментальные методы изучения качества почти совершенных кристаллов.

Задача книги — развитие общих представлений о задачах, решаемых рентгенографами. Число рассматриваемых вопросов очень велико и поэтому при изложении материала ряд выводов опущен. Некоторые вопросы сознательно упрощены и рассмотрены на конкретных простейших примерах. Поэтому мы ограничились рассмотрением примеров в основном атомных кристаллов и не излагали более специальные вопросы, касающиеся полимерных веществ, биологических препаратов и жидких кристаллов.

Содержание глав 1 (поляризационный и атомный множитель) и 3 (кинематическая теория интенсивности рассеяния рентгеновских лучей) известно из курса структурного анализа. Однако мы сочли необходимым кратко изложить эти вопросы, так как в дальнейшем придется опираться на приводимые в них формулы, анализировать применимость допущений, сделанных при выводе этих формул, а также сопоставлять полученные в них результаты с результатами более строгих расчетов.

Предисловие ко второму изданию

Основная практическая задача физики твердого тела — создание материалов со специальными, наперед заданными свойствами. Она не может быть решена без развития методов изучения реальной структуры кристалла (т. е. характера и распределения в нем дефектов), так как физические свойства кристаллов зависят не только от состава и атомно-кристаллической структуры, но весьма существенно и от наличия дефектов. Определение числа, типа и характера распределения дефектов так же, как атомно-кристаллической структуры, может быть достигнуто дифракционными методами, из которых основным является рентгенографический.

В настоящей книге читатели знакомятся с теорией рассеяния рентгеновских лучей и ее применением для анализа *реальной* структуры кристаллов. В связи с этим второе издание дополнено рассмотрением общих представлений о влиянии разного типа дефектов на дифракционную картину и анализом распределения рассеяния рентгеновских лучей на некоторого типа дефектах, существенных при изучении метастабильных состояний в сплавах.

В первую часть введено изложение применения метода флюктуационных волн к расчету интенсивности рассеяния рентгеновских лучей твердыми растворами при наличии ближнего порядка и размерного эффекта (§ 4 гл. 5), а также рассмотрены вопросы рассеяния на протяженных дефектах структуры, таких как комплексы Гинье и модулированные структуры (§ 2, 3 гл. 8). На основании общей теории упругого рассеяния рентгеновских лучей на статических неоднородностях в реальных кристаллах, изложенной М. А. Кривоглазов в книге «Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами» (М., «Наука», 1967), дана классификация дефектов по их влиянию на интенсивность рассеяния кристаллами, содержащими хаотические распределенные дислокации, дислокационные петли и зародыши второй фазы (§ 4 гл. 8).

Вторая часть дополнена рассмотрением некоторых вопросов рассеяния в случае нецентросимметричных кристаллов. Более подробно изложен вопрос об интерференционном коэффициенте поглощения в многоатомных и нецентросимметричных кристаллах и переходе минимального коэффициента поглощения от поля α -ветви дисперсионной поверхности к полю β -ветви.

Мы по-прежнему ограничились динамической теорией рассеяния плоской волны совершенным кристаллом и в связи с этим лишь качествен-

ным анализом топографических методов обнаружения дефектов структуры в почти совершенных кристаллах. Изложение же динамической теории рассеяния деформированными кристаллами, которую пока еще нельзя считать законченной, выходит за рамки читаемого курса. Интересующихся этими вопросами можно отослать к недавно вышедшей монографии З. Г. Пинскера «Динамическая теория рассеяния рентгеновских лучей в идеальных кристаллах» (М., «Наука», 1974) и к обзору В. Л. Инденбома и Ф. Н. Чуховского (УФН, 1972, т. 107, с. 229).

В список обозначений вынесены наиболее часто встречающиеся в книге обозначения, причем в ряде случаев разные величины обозначаются одной и той же буквой в соответствии с тем, как принято ее обозначать в учебной и научной литературе. Универсальные константы и ряд величин, всегда обозначаемых в книгах одинаково, в список не введены. Кроме того, нужно иметь в виду следующее:

1. Индексы внизу у векторов определяют узлы, в которые эти векторы направлены, например, K_0 , K_n , K_m — волновые векторы, направленные в узлы 0, n , m обратной решетки, или g_m , g_n , g_p — векторы, направленные в узлы m , n , p прямой решетки. В список обозначений вынесены лишь сами величины без индексов.

2. Индексы у скаляров показывают, какому объекту эти величины соответствуют: например, c_A , c_B — концентрация компонент сорта A и сорта B ; f_m и f_n — атомный множитель атома номера m и n .

3. Если какая-либо величина — комплексная, например волновой вектор K в кристалле, то K_r — его действительная часть, а K_i — мнимая; $K = K_r + iK_i$.

- a, b, c — трансляционные векторы элементарной ячейки
- a^*, b^*, c^* — векторы элементарной ячейки, обратной по отношению к ячейке, заданной векторами a, b, c
- $A, A(S)$ — амплитуда рассеянной волны
- A_a — амплитуда волны, рассеянной одним атомом
- $A(0), A(n)$ — коэффициенты Фурье-разложения интенсивности рассеяния
- b — интегральная ширина линий эталона
- B — интегральная ширина линий исследуемого образца
- c_A, c_B — атомная концентрация
- $c(r_n), c_i$ — случайные величины, характеризующие положение атома сорта A или дефекта в решетке
- C_k — коэффициент разложения в ряд Фурье величин $c(r_n) - c_A$
- c — концентрация точечных дефектов
- C — фактор поляризации, который принимает значение 1 или $\cos 2\theta$
- d — межплоскостное расстояние
- D — вектор индукции электромагнитного поля
- \mathcal{D} — размер когерентно-рассеивающего блока
- E — электрический вектор электромагнитной волны
- f — атомный множитель
- F — структурный фактор
- \mathcal{G} — коэффициент вторичной экстинкции
- g — радиус шара, равновеликого объему первой зоны Бриллюэна
- g — вектор аккомодации
- $h, k, l; H, K, L$ — индексы узлов обратной решетки

\mathbf{H} — вектор обратной решетки
 \mathbf{H} — магнитный вектор электромагнитной волны
 \mathcal{I} — интенсивность рассеяния кристаллом
 I — приведенная интенсивность, $\mathcal{I}/\mathcal{I}_a$ или $\mathcal{I}/\mathcal{I}_e$, где \mathcal{I}_a — интенсивность рассеяния одним атомом, и \mathcal{I}_e — о.н.м. электроном
 \mathbf{K} — волновой вектор
 L — размер комплекса Гинье
 \mathcal{L} — функция Лауэ
 m, n, p — целые числа
 M — показатель степени в множителе Дебая—Валлера (e^{-2M}) и в множителе, ослабляющем интенсивность рассеяния за счет статических смещений
 n — число элементарных ячеек в единице объема
 N — число атомов в кристалле или элементарной ячейке
 N_1, N_2, N_3 — число атомов или элементарных ячеек вдоль направлений a, b и c в кристалле
 p_1, p_2 — части комплексов Гинье, обогащенные и обедненные компонентом A , $p_1 + p_2 = 1$
 q — отклонение конца вектора \mathbf{S} от ближайшего узла обратной решетки
 q — приведенная амплитуда волны, рассеянной бесконечной атомной плоскостью
 Q — приведенная интенсивность рассеяния единицей объема кристалла
 r, R — радиус-вектор, определяющий положение атома в кристалле
 $R(\eta)$ — коэффициент отражения при заданном угле падения ($\eta \approx \Delta\theta - \theta_B$)
 s_0 — единичный вектор падающей волны
 s_1 — единичный вектор рассеянной волны
 $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0$ — вектор рассеяния
 S'_0 — сечение первичного пучка
 \mathcal{P} — степень дальнего порядка
 t_0 — толщина кристалла
 T — абсолютная температура
 $T(\eta)$ — коэффициент прохождения, соответствующий коэффициенту отражения $R(\eta)$
 u_n и т. п. — смещение n -го атома из положения равновесия
 u_{is} — смещение s -го атома из положения равновесия под действием i -го дефекта
 u — смещение невозмущенного электронного распределения за счет тепловых колебаний
 U — объем кристалла
 v — малая величина, учитывающая отклонение разности фаз от целого 2π
 v_a — объем элементарной ячейки
 x — отношение амплитуд D_h/D_0
 α — вероятность появления дефекта упаковки
 α_i — параметр ближнего порядка
 2α — угол между отраженным и падающим лучами для кристалла — монохроматора
 $\beta(2\theta), \beta$ — интегральная ширина дифракционной линии, обусловленная физическим размытием
 γ_0, γ_h — косинусы углов между нормалью к поверхности кристалла и направлением векторов распространения K_0 и K_h волн
 Δ_0, Δ — период маятниковых колебаний

$\varepsilon_0, \varepsilon_h$ — резонансная ошибка
 ε — диэлектрическая проницаемость
 η — величина, пропорциональная $\Delta\theta$ (углу отклонения от точного значения угла Брэгга (см. формулу (11.4.11)))
 θ — характеристическая температура
 μ — линейный коэффициент поглощения
 μ_0 — коэффициент поглощения
 μ_e — интерференционный (бормановский) коэффициент поглощения
 ξ — координата центра распространения (координаты гиперболы дисперсионной поверхности)
 ξ, η, ζ — текущие координаты в обратном пространстве
 ξ', η', ζ' — отклонение величин ξ, η, ζ от целочисленных значений
 $\rho(2\theta), \rho$ — интегральная отражательная способность кристалла
 ρ_0, ρ_n — интегральная интенсивность прошедшего и рассеянного пучков
 χ — поляризуемость

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ
КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ
В КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ

Глава первая
ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ И АТОМНЫЙ МНОЖИТЕЛИ
В ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯНИЯ

§ 1. Рассеяние свободным электроном
(поляризационный множитель
и множитель Томсона)

Пусть плоскополяризованная электромагнитная волна падает на свободный электрон. В результате электрон начинает колебаться с частотой падающей волны. Уравнение его движения можно записать в виде

$$m\ddot{x} = eE = eE_0 e^{i\omega t} \quad \text{или} \quad \ddot{x} = \frac{eE_0}{m} e^{i\omega t},$$

где ω — частота падающей волны (в дальнейшем в тексте векторы будем обозначать полужирными буквами).

Направление колебаний электрона совпадает с направлением действующей силы, т. е. с направлением электрического вектора в падающей волне. Такой электрон становится источником сферической волны, амплитуда которой равна

$$|E_p| = |\mathcal{H}_p| = \frac{e\ddot{x} \sin \varphi}{c^2 R},$$

где φ — угол между направлением рассеяния и направлением вектора E в падающей волне.

Средний поток рассеянной энергии на расстоянии R от рассеивающего центра определяется модулем вектора Умова — Пойнтинга S и равен

$$\begin{aligned} I_{pe} &= \frac{1}{2} |S| = \frac{c |E_p \mathcal{H}_p^*|}{8\pi} = \frac{ce^2}{8\pi} \frac{\sin^2 \varphi (\ddot{x})^2}{c^4 R^2} = \\ &= I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \sin^2 \varphi \frac{1}{R^2}, \end{aligned}$$

где

$$I_0 = cE_0^2/8\pi.$$

Рассмотрим случай плоскополяризованной падающей волны. Пусть векторы E_{\parallel} и S падающей волны лежат в одной плоскости с направлением распространения R рассеянной волны (рис. 1).

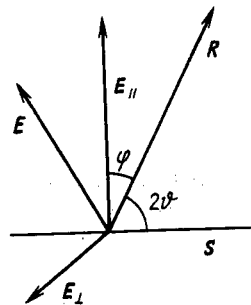


Рис. 1. К выводу формулы (1.1.3). В неполяризованном излучении направление колебаний вектора E быстро и совершенно хаотически меняется с течением времени, оставаясь в плоскости, перпендикулярной S .

Обозначим угол между падающим и рассеянным лучами 2θ . Тогда

$$I_{\text{pol}} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\cos^2 2\theta}{R^2}. \quad (1.1.1)$$

Однако если падающий и рассеянный лучи лежат в плоскости, перпендикулярной к направлению колебаний вектора E_{\perp} в падающем луче, то $\varphi = 90^\circ$, хотя $2\theta \neq 0$. Для этого случая

$$I_{\text{pe}\perp} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2}. \quad (1.1.2)$$

В общем случае падающая волна неполяризована (естественный свет). Разложим волну на две плоскополяризованные с I_{\parallel} (вектор E_{\parallel} лежит в плоскости, содержащей падающий и рассеянный лучи) и I_{\perp} (E_{\perp} перпендикулярен к этой плоскости). Интенсивность падающего света для обоих поляризованных лучей одинакова и равна $I_{0\parallel} = I_{0\perp} = I_0/2$. А полная интенсивность рассеяния в заданном направлении будет равна

$$I_{\text{pe}} = \frac{I_0}{2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{R^2} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (1.1.3)$$

Множитель $\left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2$ называется множителем Томсона, а множитель $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$ — фактором поляризации.

Из формулы (1.1.3) видно, что распределение интенсивности, рассеянной одним электроном, в пространстве будет аксиально-

симметричным относительно направления падающего луча: при $2\theta = 90^\circ$ оно минимально, при $2\theta = 0$ или π оно максимально (рис. 2). Стрелкой S_1 изображено направление падающей волны. Радиус-вектор I , проведенный из точки O в любую точку изображенной на рисунке поверхности, равен интенсивности рассеяния в соответствующем направлении.

Полный поток энергии, рассеянной одним электроном по всем направлениям в пространстве, получится, очевидно, интегрированием величины I_{pe} по поверхности шара радиуса R

$$E_{\text{пол}} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \int \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{ds}{R^2} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \int \frac{2\pi R^2 (1 + \cos^2 2\theta) \sin 2\theta}{2R^2} d(2\theta) = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{8\pi}{3},$$

откуда коэффициент рассеяния электрона

$$\sigma = \frac{E_{\text{пол}}}{I_0} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2. \quad (1.1.4)$$

Зная σ , легко подсчитать общую энергию, рассеянную некоторым просвечиваемым объемом ($\sigma \sim 10^{-24}$ см²). Число электронов в просвечиваемом объеме можно легко оценить. Примем радиус атома равным $1,5 \cdot 10^{-8}$ см, тогда объем, приходящийся на один

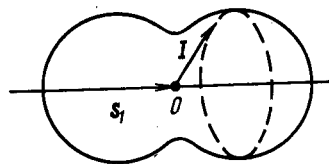


Рис. 2. Распределение в пространстве интенсивности, рассеянной одним электроном

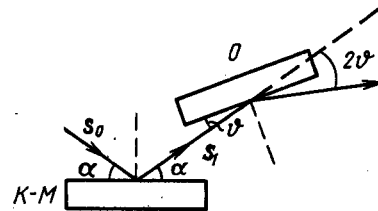


Рис. 3. Схема хода рентгеновских лучей при съемке с монохроматором. К—М—кристалл-монократор, О—исследуемый объект

атом в твердом теле, $v_a = 27 \cdot 10^{-24}$ см³. Если освещаемый объем — 10^{-3} см³, то в нем примерно $\frac{10^{-3}}{27 \cdot 10^{-24}} \approx 4 \cdot 10^{19}$ атомов. В каждом

же атоме — Z электронов, причем Z может изменяться в пределах от 1 до 100. Тогда в просвечиваемом объеме будет $4 \cdot 10^{19} Z$ электронов. Полная энергия, рассеянная всеми электронами, равна сумме энергий, рассеянных каждым электроном, и составляет $10^{-24} \cdot 4 \cdot 10^{19} Z$, т. е. от 10^{-5} до 10^{-3} от энергии падающей волны, что и наблюдается на опыте.

Протоны (ядра атомов) в рассеянии рентгеновских лучей практически не участвуют. Это видно из формулы (1.1.4). Так как в

знаменателе этого выражения для интенсивности стоит в качестве множителя масса рассеивающей частицы в квадрате, то интенсивность рассеяния протоном много меньше интенсивности рассеяния электроном.

Мы рассмотрели случай, когда падающее излучение неполяризовано, однако в ряде случаев при постановке исследований приходится использовать частично поляризованное падающее излучение. Это происходит всегда при работе с кристаллом-монокроматором. Выражение для множителя поляризации тогда изменится и его вид будет зависеть от условий съемки. Рассмотрим лишь один простейший случай съемки с кристаллом-монокроматором при условии, что нормали к отражающим плоскостям монокроматора и объекта, падающий и рассеянный лучи лежат в одной плоскости (рис. 3).

Пусть на кристалл-монокроматор падает луч с интенсивностью I_0 , а отражается с интенсивностью I'_0 ; I_p — интенсивность рассеяния объекта.

Обозначим буквами \mathcal{R} и \mathcal{R}_1 доли отражающих способностей кристалла-монокроматора и объекта, не зависящие от состояния поляризации падающих лучей. Тогда можно написать ряд последовательных уравнений:

$$I'_{0\perp} = \frac{I_0}{2} \mathcal{R}; \quad I'_{0\parallel} = \frac{I_0}{2} \mathcal{R} \cos^2 2\alpha; \quad I'_0 = \frac{I_0}{2} \mathcal{R} (1 + \cos^2 2\alpha);$$

$$I_{p\parallel} = I'_{0\parallel} \mathcal{R}_1 \cos^2 2\vartheta = \frac{I_0}{2} \mathcal{R} \mathcal{R}_1 \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta;$$

$$I_{p\perp} = I'_{0\perp} \mathcal{R}_1 = \frac{I_0}{2} \mathcal{R} \mathcal{R}_1;$$

$$I_p = I_0 \frac{\mathcal{R} \mathcal{R}_1}{2} (1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta).$$

Откуда

$$\frac{I_p}{I'_0} = \mathcal{R}_1 \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\alpha} \mathcal{R}_1 P. \quad (1.1.5)$$

Выражение $P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\alpha}$ есть фактор или множитель поляризации для указанных условий съемки*.

§ 2. Атомный фактор

Определим атомный фактор f (или функцию атомного рассеяния) как отношение амплитуды волны, рассеянной одним атомом, к амплитуде волны, рассеянной одним свободным электроном.

* Этот расчет проведен в рамках кинематической теории, в динамической теории необходимо учитывать, что кристалл-монокроматор не является идеально-мозаичным.

Если бы электроны атома были все сосредоточены в одной точке, то f было бы равно атомному номеру атома Z . Действительно, если в какой-либо точке пространства сосредоточено Z электронов, то заряд Q этой группы равен $Q = Ze$, а масса $M = Zm$, и в соответствии с формулой Томсона амплитуда рассеянной волны пропорциональна числу электронов Z :

$$A \approx \frac{Q^2}{M} = \frac{Z^2 e^2}{Zm} = Z \frac{e^2}{m}.$$

Однако размеры атома соизмеримы с длиной волны рентгеновских лучей, поэтому между волнами, рассеянными отдельными электронами, возникает разность фаз. Эта разность фаз равна нулю лишь при $2\vartheta = 0$. Поэтому f должен зависеть от ϑ и λ . Его значение уменьшается с ростом угла ϑ , а при $\vartheta \rightarrow 0$ стремится к Z (рис. 4).

При расчете атомного фактора f классическими методами* сделаем следующие предположения:

а) электроны атома рассеивают как свободные электроны (поправку на то, что электроны связаны с ядром, введем в дальнейшем); это означает, что либо связь мала, либо $\omega \gg \omega_0$, где ω — частота падающего рентгеновского излучения, ω_0 — собственная частота колебаний электрона;

б) период движения электрона по орбите больше периода колебаний падающего излучения; это означает, что в процессе акта рассеяния электрон можно считать покоящимся, т. е. пренебречь эффектом Доплера.

При расчете функции атомного рассеяния классическими методами получают различные результаты в зависимости от того, рассматривают ли атом как составную часть кристаллической решетки или беспорядочного скопления частиц. Это объясняется тем, что во всех случаях f вычисляется как среднее для многих атомов, а способ усреднения зависит от условий задачи. В связи с этим рассмотрим отдельно два случая.

1. **Рассеяние атомами решетки.** Рассеяние рассматривается только в направлении структурных максимумов. Тогда центры всех структурно-эквивалентных атомов рассеивают в фазе. Следовательно, мысленно все атомы можно считать сосредоточенными в одной точке. Если в атоме Z электронов и N атомов в просвечиваемом объеме, то это эквивалентно тому, что как бы имеется один атом с NZ электронами, которые располагаются вокруг ядра, образуя вокруг него электронное облако.

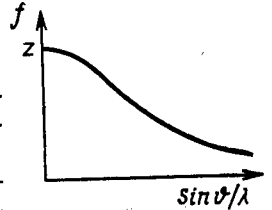


Рис. 4. Общий вид f -кривой в функции $\sin \vartheta / \lambda$

* Интересующихся более строгим расчетом можно отослать, например, к книге М. А. Блохина. «Физика рентгеновских лучей». М., ГИТТЛ, 1957.

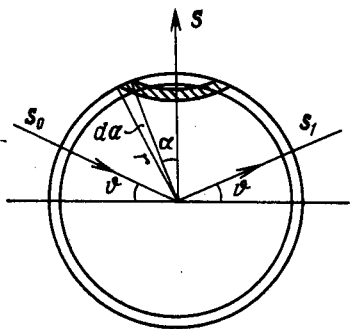
Если электрон находится на расстоянии r_i от центра атома, то разность фаз волны, рассеянной этим электроном, с волной, рассеянной центром атома, есть $\frac{2\pi}{\lambda} (Sr_i)$, где $S = S_1 - S_0$ (S_0 и S_1 — единичные векторы направлений падающей и рассеянной волн). Тогда амплитуда волны, рассеянной таким синтезированным атомом, будет

$$A = \sum_i^{NZ} A_e e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (Sr_i)}, \quad (1.2.1)$$

где A_e — амплитуда волны, рассеянной одним электроном.

Пусть в элементе объема $d\tau$ содержится $\rho(r)d\tau$ электронов.

Для синтезированного атома число электронов в том же объеме будет $N\rho(r)d\tau$, и выражение (1.2.1) можно переписать в виде



$$A = NA_e \int_V \rho(r) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (Sr)} d\tau,$$

где интеграция ведется по объему одного атома. Отсюда

$$f = \frac{A}{NA_e} = \int_V \rho(r) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (Sr)} d\tau, \quad (1.2.2)$$

Рис. 5. Вспомогательная схема для выбора элемента объема при подсчете атомного множителя

Предположим, что $\rho(r)$ зависит только от величины вектора r . Тогда за элемент объема удобно взять объем сферического пояса радиуса $r \sin \alpha$, ширины $r d\alpha$ и толщины dr (рис. 5)

$$d\tau = 2\pi r^2 \sin \alpha dr d\alpha.$$

Тогда

$$f = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} 2\pi r^2 \rho(r) \sin \alpha e^{\frac{4\pi i r}{\lambda} \sin \theta \cos \alpha} dr d\alpha = \int_0^\infty 2\pi r^2 \rho(r) dr \int_0^\pi e^{\frac{4\pi i r}{\lambda} \sin \theta \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha = \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 \frac{\sin \frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}}{4\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda}} dr.$$

Обозначим $4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} = \mu$ и $4\pi r^2 \rho(r) = u(r)$. Тогда предыдущее выражение можно переписать в виде

$$f = \int_0^\infty u(r) \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr. \quad (1.2.3)$$

Здесь $u(r)dr$ есть вероятность того, что какой-либо электрон находится в атоме в сферическом слое между радиусом r и $r+dr$. При таком определении функции $u(r)$ очевидно, что $\int u(r)dr = Z$,

т. е. при $\theta \rightarrow 0 \quad f \rightarrow Z$. Кроме того, $u(r) = \sum_{n=1}^Z u_n(r)$, где $u_n(r)$ — ве-

роятность того, что n -ный электрон находится на расстоянии r от центра атома. Тогда атомный фактор f можно представить как сумму атомных факторов отдельных электронов:

$$f = \sum f_n.$$

Из формулы (1.2.3) видно, что при возрастании μ множитель при $u(r)$ под интегралом уменьшается и, следовательно, f с ростом θ падает. Кроме того, f есть функция μ , т. е. зависит от отношения $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

Проводя классическое рассмотрение, мы складывали амплитуды волн, рассеянных всеми электронами всех атомов. Однако для одного атома такое усреднение по времени недопустимо. Электрон находится в разных местах в разное время, и усреднять тогда надо интенсивности, а не амплитуды, так как и в точку наблюдения подсчитанное нами возмущение придет в разное время. Квантовая механика, однако, показывает, что такое усредненное рассеяние можно рассматривать как рассеяние от статистического облака около одного атома. Значения $u(r)$ вычислены методами квантовой механики, а затем по ним рассчитаны атомные факторы для всех элементов.

Атомные факторы сравнительно легко определить экспериментально по рентгенограммам поликристаллов. Как известно, выражение для интенсивности линий дебаеграммы одноатомного кристалла можно записать в виде

$$\mathcal{I} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \mathcal{I}_0 C \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) f_T^2,$$

где \mathcal{I}_0 — интенсивность падающего излучения, $C \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ — коэффициент, который легко вычислить для каждой линии дебаеграммы, f_T — атомный множитель атомов данного кристалла.

Если измерить интенсивность линий в абсолютных единицах, то для значений $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, при которых возникают дифракционные максимумы, можно найти значения f_T . Проведя через полученные таким образом экспериментальные точки плавную кривую, получим всю f_T -кривую. Однако, чтобы перейти от этой f_T -кривой к теоретической f_0 -кривой, надо ввести еще поправку на температурный множитель, речь о котором будет дальше. Выяснилось, что экспериментально определенные f_0 -кривые хорошо совпали с теоретически вычисленными.

Казалось бы, что, определив экспериментальные значения f -кривых по ним, используя Фурье-преобразования, легко определить $u(r)$. Однако здесь возникают значительные трудности, так как периферийные (валентные) электроны дают заметный вклад в атомный фактор лишь при малых углах θ (если r велико, значение подынтегральной функции в (1.2.3) отличается от нуля лишь при малых $\frac{\sin \theta}{\lambda}$), но на рентгенограммах не бывает реф-

лексов под углами меньшими, чем $\sin \theta_{\min} = \frac{\lambda}{2a}$, т. е. в области $\theta < \theta_{\min}$ функция f остается неопределенной. Такое положение существует и для больших значений μ , так как $\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq \frac{1}{\lambda}$.

Делалось много попыток по измеренным f -кривым определять степень ионизации атома в химических соединениях и соответственно характер химической связи, однако надежными можно считать такие определения только в соединениях самых легких элементов, таких как Li, B, C.

2. Рассеяние беспорядочным скоплением атомов (разреженный газ). Разница расчета, проводимого в этом пункте, с расчетом рассеяния кристаллом заключается в другом способе усреднения рассеяния различными атомами. По-прежнему при подсчете интенсивности рассеяния одним изолированным атомом складываются амплитуды волн, рассеянных отдельными электронами, но при подсчете суммарной интенсивности рассеяния всем скоплением следует учесть, что расстояния между атомами и их взаимная ориентация меняются беспорядочно, а следовательно, разности фаз волн, ими рассеянных, меняются непрерывно.

Это означает, что необходимо подсчитывать интенсивность излучения, рассеянного одним атомом (квадрат амплитуды) и усреднять по всем возможным конфигурациям электронов в атоме, т. е. по всем ориентациям и положениям электронов в разных атомах. Тогда интенсивность I

$$I = \left\langle \sum_n e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n)} \sum_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_m)} \right\rangle, \quad (1.2.4)$$

где I — интенсивность рассеяния, приходящаяся на 1 атом скопления, отнесенная к интенсивности рассеяния одним электроном, \mathbf{r}_n и \mathbf{r}_m — векторы, определяющие положения электронов n и m в атоме. Суммирование ведется по всем электронам данного атома.

Введем вероятность $\rho_n(\mathbf{r}_n) d\tau_n$ и $\rho_m(\mathbf{r}_m) d\tau_m$ того, что электроны n и m находятся внутри малых элементов объемов $d\tau_n$ и $d\tau_m$, положение которых в атоме фиксировано векторами \mathbf{r}_n и \mathbf{r}_m . Пусть положения электронов n и m независимы. Тогда

$$I = \left\langle \sum_n \sum_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \right\rangle =$$

$$= Z + \sum_{n \neq m} \int \rho_n(\mathbf{r}_n) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n)} d\tau_n \int \rho_m(\mathbf{r}_m) e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_m)} d\tau_m.$$

Но $\int \rho_n(\mathbf{r}_n) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n)} d\tau_n$ — функция рассеяния n -ного электрона в атомах, составляющих кристаллическую решетку (обозначим его f_n). Тогда выражение для I можно написать в виде

$$I = Z + \sum_{n \neq m} f_n f_m.$$

Но

$$\sum_{n \neq m} f_n f_m = \sum_n \sum_m f_n f_m - \sum_n f_n^2, \quad \sum_m \sum_n f_n f_m = \sum_n f_n \sum_m f_m = f^2.$$

Окончательно

$$I = Z + f^2 - \sum_n f_n^2 = f^2 + \sum_n (1 - f_n^2).$$

Комптон предположил, что $f_n = f/Z$, т. е. что функции рассеяния для всех электронов одинаковы, тогда

$$I = Z - f^2/Z + f^2. \quad (1.2.5)$$

Это выражение неточно, так как неточно предположение Комптона, однако в первом приближении мы им воспользуемся.

При рассеянии решеткой имеем атомный фактор f^2 . При рассеянии беспорядочным скоплением атомов $I = f^2 + Z - f^2/Z$. Зависимость от угла θ у этих двух выражений разная. При $\theta \rightarrow 0$ $f^2 \rightarrow Z^2$ и $I \rightarrow Z^2$. С ростом угла θ в решетке f^2 падает (рис. 6), а слагаемое $Z - f^2/Z$ растет, в пределе стремясь к Z . Следовательно, I при росте угла θ изменяется от величины Z^2 до величины Z . Для скопления одноэлектронных атомов ($Z=1$) $I = f^2 + 1 - f^2 = 1$, т. е. характер рассеяния таков, какой дает один свободный электрон. В кристалле, состоящем из одноэлектронных атомов, тем не менее f^2 падает с ростом угла θ .

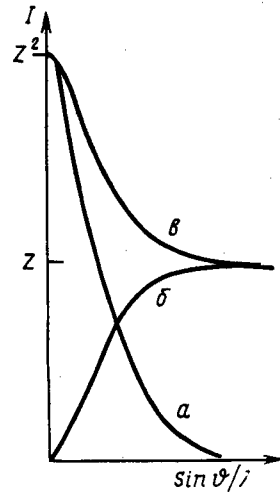


Рис. 6. Зависимость интенсивности рассеяния

от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ($Z=2$):

$$a - I = f^2; \quad б - I = Z - f^2/Z; \quad в - I = f^2 + Z - f^2/Z$$

С классической точки зрения расхождение результатов объясняется разницей в способах усреднения, но квантовая теория дала более подробное разъяснение картины. Член f^2 учитывает когерентное рассеяние (без изменения длины волны). Член $\sum_n (1 - f_n^2)$ — это комптоновское рассеяние, которое растет с углом. Квантовая физика для когерентного рассеяния дает тот же результат, что и классическая, но для некогерентного рассеяния приводит к появлению еще одного члена

$$I_{\text{нек}} = \sum_n (1 - f_n^2) - \sum_{j \neq k} (f_{jk})^2, \quad (1.2.6)$$

где f_{jk} связано с перекрыванием волновых функций отдельных электронов и играет роль лишь для электронов с одинаковым спином. Численно этот член мал.

§ 3. Дисперсионные поправки к атомному множителю

При расчете интенсивности рассеяния I_e одним электроном мы полагали электрон свободным и все рассеяние атома относили к I_e свободного электрона, но в атоме электроны связаны. Уравнение движения связанного электрона под действием падающего излучения есть

$$\ddot{x} + k\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{eE_0}{m} e^{i\omega t},$$

где ω_0 — собственная частота колебаний электрона, k — коэффициент затухания. Решение этого уравнения дает

$$\mathcal{M} = ex = \frac{e^2}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega},$$

где \mathcal{M} — момент диполя, ось которого параллельна направлению электрического вектора E_0 в падающей волне.

Этот колеблющийся диполь дает по-прежнему сферическую электромагнитную волну, амплитуда которой равна

$$A_{ne} = - \frac{e\ddot{x}P}{c^2 |R|} = \frac{e^2 E_0 P}{mc^2 |R|} \cdot \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega},$$

где P — коэффициент, учитывающий состояние поляризации. Напомним, что для свободного электрона

$$A_e = - \frac{e^2 E_0 P}{mc^2 |R|}.$$

Отсюда

$$\frac{A_{ne}}{A_e} = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - ik\omega}. \quad (1.3.1)$$

Если атом многоэлектронный, то амплитуда рассеянной волны равна сумме амплитуд волн, рассеянных всеми электронами атома, и при рассмотрении рассеяния в направлении первичного пучка получим

$$f = \frac{A_a}{A_e} = \frac{\sum_n A_{ne}}{A_e} = \sum_n f_n = \sum_n \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{0n}^2 - ik\omega} = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'', \quad (1.3.2)$$

где f_0 — атомный фактор, рассчитанный без учета сил связи электронов с ядром, а $\Delta f'$ и $\Delta f''$ — дисперсионные поправки. Из соотношения (1.3.2) можно оценить их величины.

При $\omega \gg \omega_0$ f_n обращается в единицу. Это означает, что приближение свободного электрона в этом случае справедливо. Условие $\omega > \omega_0$ эквивалентно тому, что $\lambda_n < \lambda_k$, где λ_n — длина волны падающего излучения, а λ_k — длина волны края полосы поглощения. Если использовать на практике линии K -серии излучения обычных анодов, то для большинства электронов атома это условие соблюдается. Однако для электронов K -уровня это условие может быть нарушено (например, если получать рентгенограммы с образца меди на излучении $\text{Fe-K}\alpha$). В этом случае соответствующий член в сумме (1.3.2) изменит знак на обратный и, следовательно, атомный фактор при $\lambda_n > \lambda_k$ будет иметь меньшее значение, чем при $\lambda_n < \lambda_k$.

Вблизи полосы поглощения необходимо учитывать также член $ik\omega$ (затухание), определяющий появление дополнительного поглощения. Здесь картина такая же, как и в оптике. Если в среде распространяется электромагнитная волна, то под действием поля этой волны среда поляризуется. Поляризация \mathcal{P} единицы объема равна $N\mathcal{M}$ ($\mathcal{M} = ex$ — момент диполя, N — число диполей в единице объема). Тогда *

$$\mathcal{P} = N \frac{e^2}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega}, \quad D = \epsilon E = E + 4\pi\mathcal{P},$$

$$n^2 = \epsilon = 1 + \frac{4\pi\mathcal{P}}{E} = 1 + \frac{e^2}{m} \frac{4\pi N}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega} = 1 - \frac{4\pi e^2 N}{m\omega^2} f, \quad (1.3.3)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, а n — ее показатель преломления

$$n = 1 - \frac{2\pi e^2 N}{m\omega^2} f. \quad (1.3.4)$$

* Рассматриваем здесь для простоты одноэлектронный атом. Для примитивной решетки в этом случае $N = 1/v$, где v — объем элементарной ячейки.

Если f — величина комплексная, равная $f_1 + i\Delta f''$, то и n — комплексная величина

$$n = (1 - af_1) - i\alpha\Delta f''.$$

Тогда уравнение волны, распространяющейся в среде, запишется в виде

$$E = E_0 e^{2\pi i \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right)} = E_0 e^{2\pi i \left(\frac{t}{T} - \frac{xn}{\lambda_0} \right)} =$$

$$= E_0 e^{2\pi i \left(\frac{t}{T} - \frac{x(1-\alpha f_1)}{\lambda_0} + i\Delta f'' \frac{\alpha x}{\lambda_0} \right)} = E_0 e^{-\frac{2\pi\Delta f''}{\lambda_0} \alpha x} e^{2\pi i \left(\frac{t}{T} - \frac{x(1-\alpha f_1)}{\lambda_0} \right)}.$$

Множитель $e^{-\frac{2\pi\Delta f''}{\lambda_0} \alpha x}$ указывает на поглощение электромагнитной волны в кристалле.

Из формулы (1.3.3) легко получить выражение

$$\Delta f'' = \frac{k\omega^3}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + k^2\omega^2}.$$

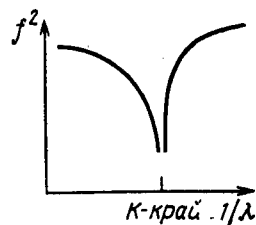


Рис. 7. Зависимость атомного фактора f^2 от длины волны λ вблизи K-края поглощения

При $\omega = \omega_0$ значение $\Delta f''$ максимально. Отсюда видно, что вблизи $\omega \approx \omega_0$ должно наблюдаться значительное поглощение. На рис. 7 изображен примерный ход f^2 в области K-края поглощения для малых углов ϕ .

В таблицах обычно даются значения f_0 для случая $\omega_n \gg \omega_0$. В реальных расчетах используется $f^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2$, поэтому в табличное значение f_0 необходимо ввести дисперсионные поправки $\Delta f'$ и $\Delta f''$ [1—3]. Величины дисперсионных поправок известны не очень точно; они существенно зависят от длины волны и вообще говоря, мало зависят от угла ϕ .

Поэтому при малых ϕ , пока f_0 велико, их влияние не существенно, но при больших ϕ , когда f_0 мало, $\Delta f'$ — существенная величина по сравнению с f_0 .

Глава вторая

РАССЕЯНИЕ ГАЗАМИ И ЖИДКОСТЯМИ. ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей главе будут рассмотрены вопросы рассеяния рентгеновских лучей в аморфном веществе — в газах и жидкостях. С точки зрения теории рассеяния нет резкой границы между аморфным и кристаллическим состояниями. Ни одно скопление молекул не может быть полностью хаотически беспорядочным.

Даже в газе существует некоторый порядок в расположении молекул (ни одна из них не может приблизиться к другой на расстояние меньшее, чем сумма их атомных радиусов). В жидкостях же всегда осуществляется некоторая корреляция во взаимном расположении молекул. Естественно, что при наличии некоторого порядка в расположении молекул при прохождении рентгеновских лучей через подобные объекты должны наблюдаться дифракционные эффекты, в данном случае эффекты межмолекулярной дифракции. Если скопления состоят из многоатомных молекул, то благодаря определенной конфигурации расположения атомов в молекуле должны наблюдаться дифракционные эффекты при рассеянии рентгеновских лучей на молекулах (внутримолекулярная дифракция). Ясно, что в объекте, состоящем из многоатомных молекул, может одновременно наблюдаться как внутри-, так и межмолекулярная дифракция.

Для определения структуры молекул или их взаимного расположения можно использовать эти дифракционные эффекты.

Для простейших * аморфных объектов дифракционная картина обычно аксиально-симметрична относительно падающего луча (все направления в объекте равноправны). Рассеянные лучи будут образовывать конусы, осью которых будет первичный пучок, так что имеет смысл говорить лишь о модуле вектора $\frac{|S|}{\lambda} = \frac{|s_1 - s_0|}{\lambda}$,

а не о его направлении.

При изучении дифракционной картины от аморфных объектов необходимо знать распределение интенсивности когерентного рассеяния I в функции $\frac{\sin \phi}{\lambda}$. Вместе с тем в экспериментальных

условиях практически неизбежно всегда измеряется сумма когерентного и некогерентного комптоновского излучения и паразитный фон. При измерении интенсивности селективных максимумов в кристалле поправки на эти эффекты незначительны, но при измерениях интенсивности рассеяния газами и жидкостями, особенно при больших значениях $\frac{\sin \phi}{\lambda}$, некогерентное рассеяние может

составлять большую долю общего рассеяния. Обычно паразитный фон в соответствующих измерениях стремятся свести к минимуму за счет улучшения условий эксперимента (съемки со свободной поверхности жидкости — для исключения рассеяния стенками сосуда, обязательная работа с монохроматизированным отражением от кристалла излучением и т. п.), а комптоновское рассеяние исключают путем расчета по формуле (1.2.6). Значения величин, входящих в эту формулу, для разных атомов можно найти в [1, 2].

* Говоря о простейших аморфных объектах, мы исключили жидкие кристаллы, полимеры и жидкости с молекулами в виде длинной цепи, в которых при тех или иных условиях изготовления образца молекулы могут ориентироваться своей осью параллельно какому-либо направлению в пространстве.

§ 1. Рассеяние одноатомным газом

Рассмотрим простейший случай скопления из одноатомных частиц — одноатомный газ.

Каждый атом дает амплитуду рассеянной волны — $A_{ej}(\theta)$. При вычислении амплитуды волны, рассеянной всеми атомами в скоплении, необходимо учесть разность хода между волнами, рассеянными разными атомами. Разделив полученную интенсивность на множитель поляризации и интенсивность рассеяния одним электроном, получим

$$I'(S) = \sum_j \sum_k^N f_k f_j e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_k - r_j)} = f^2 \left(N + \sum_{k \neq j}^N \sum_{j=1}^N e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_k - r_j)} \right), \quad (2.1.1)$$

или

$$I'(S) = f^2 \left[N + \sum_{k \neq j} \cos \frac{2\pi}{\lambda} (S, r_k - r_j) \right]. \quad (2.1.2)$$

Это выражение необходимо усреднить по всем возможным положениям атомов газа (жидкости). Если расположение атомов в газе полностью беспорядочное, среднее от $\cos \frac{2\pi}{\lambda} (S, r_k - r_j)$ равно нулю. Тогда $I = Nf^2$ (за исключением интенсивности в точке при $S=0$, в которой получаем $I = N^2 f^2$). Однако если имеется корреляция во взаимном расположении атомов, то задача несколько усложняется.

Определим функцию распределения атомов $W(r_{jk})$ следующим образом. Пусть атом j находится в любой точке объема объекта V_0 ; тогда вероятность того, что на расстоянии r_{jk} от него в элементе объема dv находится атом k , есть $W(r_{jk}) \frac{dv_k}{V_0}$. Если распределение полностью беспорядочное, то эта вероятность равна dv_k/V_0 и $W(r_{jk}) = 1$. При распределении не полностью беспорядочном $W(r_{jk}) \neq 1$.

Для расчета интенсивности необходимо усреднить второй член выражения (2.1.1) по всем положениям атомов в объеме объекта с учетом функции распределения. Очевидно,

$$\left\langle \sum_{j \neq k} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_j - r_k)} \right\rangle = \sum_{j \neq k} \left\langle e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_j - r_k)} \right\rangle. \quad (2.1.3)$$

Чтобы усреднить выражение $e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_j - r_k)}$, надо умножить его на вероятность того, что атом j находится в элементе объема dv_j , определяемом положением вектора r_j , и в то же время атом k находится в элементе объема dv_k , определяемом вектором r_k , на расстоянии вектора $r_{jk} = r_j - r_k$ от j -того атома, и проинтегрировать

по всем возможным положениям атомов j и k . Вероятность такого совместного события равна

$$W(r_{jk}) \frac{dv_k}{V_0} \cdot \frac{dv_j}{V_0}.$$

Тогда

$$\left\langle e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_j - r_k)} \right\rangle = \int_0^{V_0} \int_0^{V_0} W(r_{jk}) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_j - r_k)} \frac{dv_j}{V_0} \frac{dv_k}{V_0}. \quad (2.1.4)$$

В формуле (2.1.3) после усреднения все члены суммы одинаковы, а число их $N(N-1)$, поэтому

$$I(S) = f^2 \left[N + N(N-1) \int_0^{V_0} \int_0^{V_0} W(r_{jk}) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_j - r_k)} \frac{dv_j}{V_0} \frac{dv_k}{V_0} \right]. \quad (2.1.5)$$

При интегрировании удобнее заменить $W(r_{jk})$ на $1 - (1 - W(r_{jk}))$. Тогда получим

$$I(S) = f^2 N \left[1 + (N-1) \int_{V_0} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_j)} \frac{dv_j}{V_0} \int_{V_0} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_k)} \frac{dv_k}{V_0} - (N-1) \int_{V_0} \int_{V_0} (1 - W(r_{jk})) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_j - r_k)} \frac{dv_j}{V_0} \frac{dv_k}{V_0} \right]. \quad (2.1.6)$$

Это уравнение состоит из трех членов. Первый член (Nf^2) есть так называемый лауэвский фон, т. е. часть когерентной интенсивности, которую дало бы скопление полностью беспорядочно расположенных частиц. Третий член содержит функцию распределения $W(r_{jk})$ и поэтому определяет межмолекулярную дифракцию.

Рассмотрим второй член. Он пропорционален произведению двух одинаковых интегралов вида

$$\int_{V_0} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r)} \frac{dv}{V_0}.$$

Обозначим этот интеграл X . X можно подсчитать, если для простоты принять просвечиваемый объем V_0 за сферу радиуса R . Так как $\frac{2\pi}{\lambda}(S, r) = \frac{4\pi}{\lambda} r \sin \theta \cos \alpha$, где α — угол между r и S , то удобно выполнить интегрирование по α , выразив элемент объема в полярных координатах:

$$X = \frac{4\pi}{V_0} \int_0^R r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr, \quad \text{где } \mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

Этот интеграл берется по частям. Обозначим $x = \mu r$, тогда

$$X = \frac{4\pi}{V_0 \mu^3} \int_0^{\mu R} x \sin x dx = \frac{4\pi R^3}{V_0 \mu^3} \frac{\sin \mu R - \mu R \cos \mu R}{R^3} =$$

$$= \frac{4\pi R^3}{3V_0} \frac{3(\sin \mu R - \mu R \cos \mu R)}{(\mu R)^3} = \frac{4}{3} \frac{\pi R^3}{V_0} \Phi(\mu R). \quad (2.1.7)$$

Величина $\Phi(\mu R)$ — функция, известная в теории дифракции (рис. 8). Эта функция имеет минимумы и максимумы при определенных значениях μR . Первый раз функция обращается в нуль при $\mu R = \mu R$, т. е. ширина первого сильного максимума функции $\Phi(\mu R)$ зависит от произведения $\frac{R \sin \theta}{\lambda}$. Чем больше R , тем при

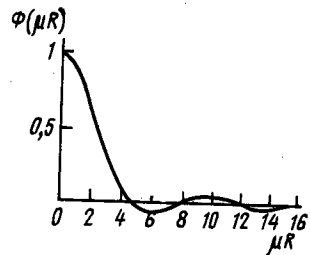


Рис. 8. Вид функции $\Phi(\mu R)$

меньших значениях θ $\Phi(\mu R)$ падает до нуля. С ростом угла θ функция быстро затухает, так как в ее знаменателе стоит $\mu^3 \sim \sin^3 \theta$. При рассеянии рентгеновских лучей скоплением частиц R есть очень большая величина по сравнению с λ , а поэтому $\Phi(\mu R)$ отличается от нуля только в очень малой области углов θ (в области углов θ порядка секунд), т. е. весь первый максимум функции $\Phi(\mu R)$ попадает в первичный пучок, остальные же максимумы функции $\Phi(\mu R)$ очень слабы.

Если положения атомов полностью беспорядочны ($W=1$) и третий член в уравнении (2.1.6) отсутствует, то вся интенсивность определяется первыми двумя членами уравнения (2.1.6).

Первый член (Nf^2) уравнения (2.1.6) дает интенсивность, отличную от нуля во всей области углов θ . Второй член фактически определяет интенсивность лишь в области первичного пучка, так как его величина пропорциональна $\Phi^2(\mu R)$. А, как мы только что выяснили, при нормальных условиях работы с макроскопическим объектом ($R \gg \lambda$) $\Phi(\mu R)$ отлична от нуля лишь в направлении центрального максимума. Положение меняется, если объект имеет микроскопические размеры и R меньше 1000 Å (см. гл. 6).

Рассматривая рассеяние в газе (жидкости) в общем случае, будем опускать второй член уравнения (2.1.6): этим выбрасываем из рассмотрения начало координат рентгенограммы, т. е. нулевой узел обратной решетки. Тогда

$$I(S) = f^2 \left[N - N(N-1) \int_{V_0} \int_{V_0} (1 - W(r_{jk})) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \frac{dv_j}{V_0} \frac{dv_k}{V_0} \right]. \quad (2.1.8)$$

$W(r_{jk})$ зависит только от разности расстояний $r_{jk} = r_j - r_k$. Это означает, что первый атом может быть расположен где угодно внутри объема V_0 , а положение второго атома, находящегося на расстоянии r_{jk} от первого, зависит уже от функции распределения $W(r_{jk})$. Тогда второй член уравнения (2.1.8) можно переписать в виде

$$\int_{V_0} \int_{V_0} [1 - W(r_{jk})] e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{jk})} \frac{dv_j}{V_0} \frac{dv_k}{V_0} =$$

$$= \int_{V_0} [1 - W(r_{jk})] e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{jk})} \frac{dv_k}{V_0} \int_{V_0} \frac{dv_j}{V_0}.$$

Окончательно выражение для интенсивности рассеяния получим в виде

$$I(S) = f^2 \left[N - N(N-1) \frac{4\pi}{V_0} \int_{V_0} [1 - W(r)] r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \right]. \quad (2.1.9)$$

Эта формула справедлива для любого скопления одноатомных частиц.

Применим ее к одноатомному газу. Функция распределения для газа может быть определена следующим образом: при $r \leq a$ (где a — диаметр атома) $W=0$, но при $r \geq a$ W практически равна 1; $1-W=0$. Это означает только, что два атома не могут находиться на расстоянии меньшем, чем диаметр атома, в остальном распределение частиц по объему беспорядочно. Очевидно, вне сферы радиуса a подынтегральное выражение в (2.1.9) равно нулю. В результате

$$I(S) = f^2 \left[N - N(N-1) \frac{4\pi}{V_0} \int_0^a r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \right] =$$

$$= f^2 \left[N - N(N-1) \frac{4\pi a^3}{3V_0} \Phi(\mu a) \right], \quad (2.1.10)$$

где $\Phi(\mu a)$ — функция, определяемая уравнением (2.1.7). Однако $\Phi(\mu a)$ уже не падает так скоро с ростом угла θ , как функция $\Phi(\mu R)$ в уравнении (2.1.7), так как теперь в знаменателе стоит $(\mu a)^3 = \left(\frac{4\pi a \sin \theta}{\lambda} \right)^3$, а величины a и λ одного порядка. Поэтому первый минимум этой функции наблюдается при углах, достигающих десятков градусов.

Функция $\Phi(\mu a)$ модулирует лауэвский фон, уменьшая его там, где $\Phi(\mu a) > 0$ (т. е. при малых S) и создавая диффузное кольцо на рентгенограмме при углах θ , соответствующих минимуму функ-

ции $\Phi(\mu a)$ (в уравнение (2.1.10) $\Phi(\mu a)$ входит с обратным знаком).

Уравнение (2.1.10) можно преобразовать, если учесть, что $N \gg 1$. Тогда

$$\frac{4\pi a^3}{3V_0}(N-1) = \frac{8v_a N}{V_0} = \frac{1\Omega}{V_0},$$

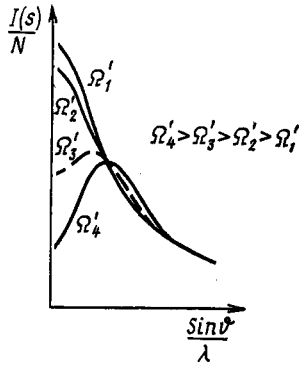
где v_a — объем одной молекулы, Ω — уосьмеренный объем всех молекул. В итоге

$$I(S) = Nf^2 \left[1 - \frac{\Omega}{V_0} \Phi(\mu a) \right]. \quad (2.1.11)$$

Анализ уравнения (2.1.11) показывает, что возможности экспериментального обнаружения межмолекулярной дифракции существенно зависят от плотности газа.

При малых Ω/V_0 вторым членом в (2.1.11) можно пренебречь. Газ в этом случае рассеивает рентгеновские лучи как полностью беспорядочное скопление молекул. При увеличении Ω/V_0 роль межмолекулярной дифракции возрастает.

Рис. 9. График зависимости $f^2[1 - \Omega/V_0 \Phi(\mu a)]$ для аргона при разных значениях Ω'



На рис. 9 приведены значения $\mathcal{J}(S) = \Phi\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ для разных значений Ω .

§ 2. Рассеяние жидкостями

Все сказанное о рассеянии в одноатомных газах относится и к одноатомным жидкостям, только естественно, функция $W(r_{jk})$ для них существенно отличается от таковой для газов.

Формулу (2.1.9) можно переписать в виде

$$I(S) = f^2 N \left[1 - (N-1) \frac{4\pi}{V_0} \int_0^\infty (1 - W(r_{jk})) r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr \right] \quad (2.2.1)$$

(интегрирование по объему V_0 можно распространить на бесконечность, так как при больших r и для жидкостей $W(r_{jk})$ обращается в 1, а подынтегральное выражение обращается в нуль).

Выражение (2.2.1) часто записывают в виде ($N \gg 1$):

$$I_a(S) = \frac{I(S)}{Nf^2} = 1 - 4\pi \int_0^\infty (\rho_0 - \rho(r)) r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr, \quad (2.2.2)$$

так как $NW(r)/V_0 = \rho(r)$ — есть число атомов в единице объема на расстоянии r от начала координат. Очевидно, $N/V_0 = \rho_0$ — среднее число атомов в единице объема. Тогда

$$(I_a - 1)\mu = 4\pi \int_0^\infty [\rho(r) - \rho_0] r \sin \mu r dr.$$

Обозначим $(I_a - 1)\mu = \Psi(\mu)$. Функция $\Psi(\mu)$ вычисляется из экспериментально определенных значений I_a . Для этого надо измерить интенсивность на рентгенограмме в широком интервале углов θ , исключить космический фон и выразить интенсивность в абсолютных единицах, произведя параллельно на той же установке измерения интенсивности рассеяния от стандартного объекта. Затем необходимо исключить из I паразитное комптоновское рассеяние и получить значения I_a , а затем $\Psi(\mu)$.

Тогда, воспользовавшись теоремой Фурье, можно построить функцию $\rho(r)$. Очевидно, что

$$4\pi [\rho(r) - \rho_0] r^2 = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty \Psi(\mu) \sin \mu r d\mu.$$

Часто для характеристики распределения частиц в жидкости пользуются прямо функцией $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$. $U(r) dr$ — есть число частиц в шаровом слое толщиной dr на расстоянии r от некоторой, принятой за начало отсчета, частицы.

Разница между $W(r)$ и $U(r)$ заключается в разных условиях нормировки. Естественно, что $W(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$, а $U(r) \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow \infty$. На рис. 10 (а и б) приведены типичные примеры функций $W(r)$ и $U(r)$. При r , меньшем чем a , величины $W(r)$ и $U(r)$ равны нулю.

Интересно сопоставить функции распределения частиц в жидкости с таковыми в кристалле. Для этого рассмотрим функции распределения $U(r)$ для некоторых кристаллов. Представим себе две одноатомные структуры с решетками гранецентрированного и объемноцентрированного кубов. Возьмем за начало отсчета любой атом и, уходя от него на разные расстояния, проведем concentрические сферы и посмотрим, сколько атомов окажется на поверхности заданной сферы радиуса r (отмечаем лишь положения центров атомов).

На рис. 11, а изображена элементарная ячейка ОЦК решетки. Расстояние до ближайшего соседа равно расстоянию $r_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}$, где a — период решетки. Таких атомов восемь. Следующая сфера имеет радиус $r_2 = a$, а атомов на этой сфере шесть, и т. д. На рис. 11, б приведен вид функции распределения $U(r)$ для этого

* Подробности о способе приведения к абсолютным единицам см. в гл. 5.

случая. Она распадается на ряд отрезков, положение которых определяется радиусами (r_1, r_2, \dots) -сфер, называемых координационными. Для объемноцентрированной решетки $r = \frac{a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2}$,

где h, k, l — целые числа одинаковой четности. Высота отрезков определяется числом атомов, центры которых лежат на заданной сфере. Последовательность этих чисел для возрастающих координационных сфер совпадает с последовательностью факторов повторяемости линий дебаеграммы от гранецентрированной решетки. Это легко понять, если вспомнить, что обратная решетка для гранецентрированной является объемноцентрированной. Положения узлов обратной решетки в этом случае задаются структурным фактором, а их число — фактором повторяемости.

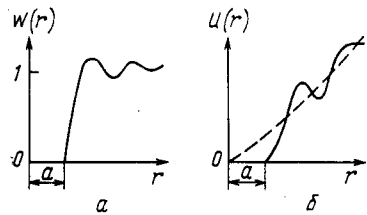


Рис. 10. Типичные кривые для функций распределения в жидкостях:
а — для функции $W(r)$;
б — для функции $U(r)$

Для гранецентрированной решетки, наоборот, можно воспользоваться дебаеграммой объемноцентрированной решетки. Тогда радиусы координационных сфер определяются условием $r = \frac{a}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, где $h + k + l = 2n$, а число атомов на сфере по мере возрастания r дается последовательностью чисел 12, 6, 24 и т. д.

В большинстве случаев оказалось, что структуру жидкости можно представить на основе плотной, но испорченной упаковки шаров. Первая сфера вокруг каждого атома примерно правильная, получающаяся в результате более или менее плотной кладки шаров со слегка измененными расстояниями, т. е. часть шаров отодвинута дальше от центрального. Это дает размытие прямых,

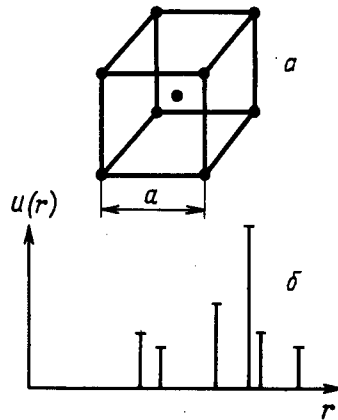


Рис. 11. Функция радиального распределения атомов в кристалле:
а — расположение атомов в элементарной объемноцентрированной решетке; б — график функции распределения $U(r)$ для упаковки шаров в случае объемноцентрированной решетки

аналогичных прямым на рис. 11, б, в полосы. Чем больше r , тем размытие сильнее.

За начало отсчета (начальный атом) можно принять любой атом; его ближайшие соседи расположены почти на одинаковых расстояниях от него, а дальше правильные расстояния размываются сильнее и сильнее. Функции $W(r)$ и $U(r)$ для многих жидкостей экспериментально определены. На рис. 12 приведены экспериментально полученная кривая $I(S)/Nf^2$ и вычисленная кривая $W(r)$ для ртути.

Оказалось, что в большинстве жидкостей координационное число на первой сфере несколько возрастает по сравнению с кри-

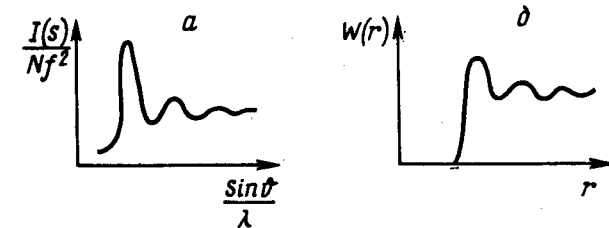


Рис. 12. а — экспериментальная кривая $\frac{I(S)}{Nf^2} = \varphi\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ для ртути; б — вычисленная из экспериментальной кривой а функция $W(r)$

сталлом, если в последнем координационное число меньше 12, т. е. при плавлении расположение атомов приближается к плотной кладке шаров. Если в кристалле координационное число было 12, оно уменьшается при плавлении в связи с нарушением порядка в жидкости.

В табл. I дана сводка результатов измерений числа ближайших соседей, вычисленного по первому пику кривой $W(r)$. Сравнение кривых рассеяния, полученных экспериментально для ряда жидкостей, показывает, что они хорошо совпадают с теоретическими кривыми, построенными путем размытия функций распределения для плотноупакованных структур. Положение первого интерференционного максимума полностью определяется атомным радиусом.

При изучении строения металлических расплавов оказалось, что в эвтектике из атомов типа А и В присутствуют максимумы с r_A (расстояние, характерное для атомов типа А) и с r_B (расстояние, характерное для атомов второго типа). При повышении температуры функция распределения преобразуется в функцию, соответствующую упаковке шаров одного размера.

Бернал и Фаулер исследовали структуру воды. В точке плавления льда структура кристалла разрушается, но в ближайшем

Таблица 1

Тип структуры кристалла	Элемент	Координационное число	
		в кристалле	в жидкости
Молекулярные островные структуры, построенные из двухатомных молекул — гантелей	N	1	1,03
	O	1	1,18
	Cl	1	0,97
Молекулярные структуры, построенные из замкнутых кольцеобразных молекул или цепей	S	2	1,7
	S _{ромб}	2	2,3
Слоистые структуры	Sb	3	3
	Bi	3	7—7,7
Гексагональная плотная упаковка с отклонением c/a от правильного значения	Zn	6+6	8,3
	Cd	6+6	8
Тетрагональная структура	In	4+8	8,5
Ромбоэдрическая структура	Hg	8+6	9,8
Тип алмаза	Ge	4	8
Объемноцентрированная решетка ОЦК	Li	8+6	9,8
	Na	8+6	9,3
	K	8+6	8,9
	β-Tl	8+6	8
Гранецентрированная решетка ГЦК	Al	12	10,6
	Pb	12	11—9,4
	Au	12	11
	He	12	8,5
	Ne	12	8,8
	Ar	12	10,9

окружении (как всегда) упаковка молекул близка к таковой в кристалле. В области от 0 до 4°C идет перестройка этой упаковки от структуры, аналогичной тридимиту, к более плотной структуре кварца, в результате чего плотность воды возрастает.

§ 3. Внутримолекулярная дифракция в газе

Рассмотрим рассеяние разреженным газом, состоящим из многоатомных молекул. Межмолекулярной дифракцией в этом случае можно пренебречь. Тогда интенсивность рассеяния таким объек-

том равна средней интенсивности рассеяния одной молекулой, умноженной на полное число молекул.

Чтобы найти среднюю интенсивность рассеяния одной молекулой, можно воспользоваться выражением (2.1.1), которое теперь запишется в виде

$$I'(S) = \left[\sum_p f_p^2 + 2 \sum_{p \neq q} f_p f_q^* \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S} \mathbf{r}_{pq}) \right], \quad (2.3.1)$$

где p и q — уже номера атомов в одной молекуле и $f_p \neq f_q$, если атомы разные. Расстояние между ними $|\mathbf{r}_{pq}|$ задано, но из-за разной ориентации молекул направление вектора \mathbf{r}_{pq} может принимать любые значения. Среднее значение интенсивности рассеяния одной молекулой получим, усреднив выражение (2.3.1) по углу α между \mathbf{S} и \mathbf{r}_{pq} . Тогда $(\mathbf{S} \mathbf{r}_{pq}) = S r_{pq} \cos \alpha$ и

$$\left\langle \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S} \mathbf{r}_{pq}) \right\rangle = \frac{2\pi}{4\pi} \int \cos \left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} r_{pq} \cos \alpha \right) \sin \alpha d\alpha = \frac{\sin \mu r_{pq}}{\mu r_{pq}}, \quad (2.3.2)$$

где по-прежнему $\mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$. Окончательно для всего объекта

$$I(S) = N \left[\sum_p f_p^2 + 2 \sum_{p \neq q} f_p f_q^* \frac{\sin \mu l_{pq}}{\mu l_{pq}} \right]. \quad (2.3.3)$$

Первая сумма берется по всем атомам в молекуле, а вторая — по каждой паре атомов в молекуле (по одному разу), так что число членов этой суммы $n(n-1)/2$, где n — число атомов в молекуле, N — число молекул в скоплении.

Для двухатомного газа, молекулы которого состоят из атомов одного сорта,

$$I(S) = 2Nf^2 \left(1 + \frac{\sin \mu l}{\mu l} \right),$$

где l — расстояние между атомами в молекуле.

В жидкости пренебречь межмолекулярной дифракцией нельзя, тогда

$$\begin{aligned} \frac{I(S)}{N} &= \sum_p f_p^2 + 2 \sum_{p \neq q} \frac{\sin \mu r_{pq}}{\mu r_{pq}} - \\ &- \frac{4\pi(N-1)}{V_0} F_c \int_0^\infty (1 - W(R)) R^2 \frac{\sin \mu R}{\mu R} dR, \end{aligned}$$

где $F_c = \sum_p \sum_q f_p f_q \frac{\sin \mu r_{cq}}{\mu r_{cq}} \frac{\sin \mu r_{cp}}{\mu r_{cp}}$, r_{cp} и r_{cq} — расстояния атомов p и q от центра молекулы.

Максимумы межмолекулярной дифракции всегда лежат при меньших углах θ , чем максимумы внутримолекулярной дифракции.

Глава третья

ТЕОРИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯНИЯ ИДЕАЛЬНО-МОЗАИЧНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

§ 1. Интерференционная функция Лауэ

Рассмотрим вопрос о дифракции рентгеновских лучей на пространственной решетке. Каждый узел решетки становится центром вторичной сферической волны. Задача заключается в том, чтобы найти результирующую амплитуду этих рассеянных волн в любой точке, находящейся вне кристалла, на расстоянии, много большем по сравнению с его линейными размерами. При элементарном рассмотрении задачи вводятся существенные упрощающие предположения, которые можно разбить на две группы.

К *первой группе* относятся предположения, касающиеся вопросов взаимодействия излучения с атомами решетки и взаимодействия первичного пучка с рассеянным. Предполагается, что электромагнитная волна распространяется в кристалле со скоростью света в пустоте, т. е. показатель преломления полагается равным единице. Это означает, что мы пренебрегаем взаимодействием между рассеянной и падающей волнами. Амплитуды волн, рассеянных всеми эквивалентными атомами в заданном направлении, считаем одинаковыми, т. е. пренебрегаем эффектами поглощения и многократного рассеяния. Наконец, рассматривается только дифракция Фраунгофера: на кристалл падает плоская волна и точка наблюдения практически бесконечно удалена от кристалла.

Ко *второй группе* можно отнести предположения относительно идеальности самой решетки. Предполагается, что все рассеивающиеся центры идентичны и находятся в строго фиксированных местах решетки.

Возьмем кристалл в виде параллелепипеда, содержащего N рассеивающих центров. Пусть элементарная ячейка этого кристалла определяется трансляционными векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , и ряды, параллельные \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} , содержат N_1 , N_2 и N_3 рассеивающих центров. Тогда $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$. Суммарная амплитуда, рассеянная кристаллом в данном направлении, легко вычисляется по известным разностям фаз между волнами, рассеянными разными центрами. Для

этого вычислим разность фаз между вторичными волнами, рассеянными двумя произвольно выбранными рассеивающими центрами. При этом удобно начало координат помещать в один из рассматриваемых центров (рис. 13).

Пусть \mathbf{s}_0 — единичный вектор падающей волны. Рассчитаем амплитуду вторичных волн в точке наблюдения Q , находящейся на расстоянии R от кристалла, настолько большем расстоянии $A_1 A_2$ (или $|\mathbf{r}|$), что направления $A_1 Q$ и $A_2 Q$ можно считать параллельными (дифракция Фраунгофера). Направление распространения вторичных волн определим единичным вектором \mathbf{s}_1 . Тогда разность хода между волнами, рассеянными центрами A_1 и A_2 ,

$$\Delta = (\mathbf{s}_1, \mathbf{r}) - (\mathbf{s}_0, \mathbf{r}) = (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}),$$

а разность фаз

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}).$$

Предположим, что волна, идущая от нулевого центра, имеет в точке наблюдения Q амплитуду $\frac{\Phi_0}{R}$ и создает в ней возмущение

$\frac{\Phi_0}{R} e^{i\omega t - \frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{s}_1, \mathbf{R})}$. Суммарное [возмущение, создаваемое всеми рассеивающими центрами решетки кристалла, будет равно

$$Y = \sum_{|\mathbf{r}_j|} \frac{\Phi_0}{R} e^{i\omega t - \frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{s}_1, \mathbf{R}) - \frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)} \quad (3.1.1)$$

Суммирование проводится по всем центрам решетки.

Очевидно, интенсивность в точке наблюдения может быть записана как

$$I = |Y|^2 = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} \sum_j \sum_k e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)} = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} \mathcal{L},$$

где \mathcal{L} — функция Лауэ. Так как все центры занимают строго фиксированные положения, то расстояние от нулевого центра до j -го центра есть $\mathbf{r}_j = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ (где m, n, p — целые числа).

Выражение (3.1.1) можно представить в виде произведения трех сумм:

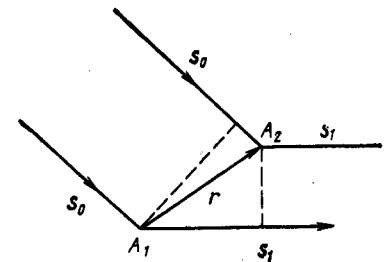


Рис. 13. К выводу выражения для разности фаз волн, рассеянных двумя произвольно выбранными рассеивающими центрами A_1 и A_2

$$Y = \frac{\Phi_0}{R} e^{i\omega t - \frac{2\pi i}{\lambda} (S_1, R)} \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} m(S_1 - S_0, a)} \times \\ \times \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} n(S_1 - S_0, b)} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} p(S_1 - S_0, c)} \quad (3.1.2)$$

Каждая из этих сумм представляет собой геометрическую прогрессию и может быть переписана в виде

$$\sum_{m=0}^{N_1-1} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S_1 - S_0, a)m} = \frac{1 - e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} N_1 (S_1 - S_0, a)}}{1 - e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S_1 - S_0, a)}} \quad (3.1.3)$$

Чтобы вычислить интенсивность рассеянного излучения, надо умножить Y на его комплексно-сопряженную величину. Тогда

$$\left| \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S_1 - S_0, a)m} \right|^2 = \frac{1 - \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} N_1 (S_1 - S_0, a) \right]}{1 - \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} (S_1 - S_0, a) \right]} = \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1},$$

где $\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} (S, a)$ и $S = S_1 - S_0$.

Поступая таким же образом с каждым из сомножителей в (3.1.2), получим окончательное выражение для интенсивности в точке Q :

$$|Y|^2 = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3}, \quad (3.1.4)$$

где

$$\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} (S, a), \quad \Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} (S, b), \quad \Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} (S, c). \quad (3.1.5)$$

Проанализируем полученное для интенсивности выражение, рассмотрев отдельно любой из сомножителей (3.1.4). Когда $\Psi_1 = h\pi$, где h — целое число или нуль, множитель $\frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1}$ достигает максимума, равного по величине N_1^2 и называемого главным. При изменении Ψ_1 от $h\pi$ до $(h \pm \frac{1}{N_1})\pi$ значение этого сомножителя меняется от N_1^2 до нуля. При значениях $\Psi_1 = (h \pm \frac{3}{2N_1})\pi$, $(h \pm \frac{5}{2N_1})\pi$ и т. д. этот сомножитель также достигает максимальных значений (побочные максимумы), которые, однако, составляют около 5,2 и т. д. процентов от интенсивности главного максимума. Если N_1 велико (а на практике оно достигает обычно по меньшей мере нескольких

тысяч), то значения этого сомножителя ощутимы лишь при значениях Ψ_1 , очень близких к $h\pi$.

Интенсивность максимальна при условии, что каждый из сомножителей достигает своего максимального значения, и равна

$$|Y|_{\max}^2 = I_{\max} = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} N_1^2 N_2^2 N_3^2 = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} N^2, \quad (3.1.6)$$

если выполняются условия Лауэ

$$(S, a) = H\lambda, \quad (S, b) = K\lambda, \quad (S, c) = L\lambda, \quad (3.1.7)$$

где H, K, L — целые числа.

Условия (3.1.7) имеют простой геометрический смысл. Пусть α, β и γ — углы, которые образует вектор S с трансляционными векторами a, b, c . Тогда

$$\cos \alpha : \cos \beta : \cos \gamma = \frac{H}{a} : \frac{K}{b} : \frac{L}{c} = \frac{h}{a} : \frac{k}{b} : \frac{l}{c},$$

причем $H = nh, K = nk$ и $L = nl$, т. е. n есть общий делитель чисел H, K, L . Так как h, k, l — целые числа, то S является нормалью к семейству плоскостей кристалла с индексами h, k, l .

Таким образом, дифракционный луч заметной интенсивности возникает в том случае, когда вектор S оказывается нормальным к некоторому семейству плоскостей в кристалле. Однако условия (3.1.7) являются более строгими, так как определяют не только направление, но и величину вектора S при выполнении условий дифракции.

Действительно, межплоскостное расстояние для плоскостей типа (hkl) равно $d(hkl) = \frac{a}{h} \cos \alpha = \frac{b}{k} \cos \beta = \frac{c}{l} \cos \gamma$. Плоскость (hkl) можно рассматривать как плоскость, которая отражает падающую волну S_0 в направлении S_1 (рис. 14). Тогда $S = S_1 - S_0$ можно записать в виде $|S| = 2 \sin \theta$. Условия дифракции в форме трех уравнений Лауэ (3.1.7) можно записать также в виде

$$(S, a) = 2a \sin \theta \cos \alpha = 2d(hkl) h \sin \theta = H\lambda, \\ 2d(hkl) \sin \theta = n\lambda. \quad (3.1.8)$$

Уравнение (3.1.8) есть не что иное, как закон Вульфа — Брэгга. Направление дифрагированного пучка, соответствующего интерференционному максимуму, всегда должно получаться путем отражения падающего пучка лучей в одном из семейств плоскостей решетки. Кроме того, одновременно должно соблюдаться условие (3.1.8), связывающее между собой величину межплоскостного расстояния этого семейства плоскостей и длину волны.

Условия интерференции записываются в простой форме и могут быть очень наглядно изображены графически, если воспользоваться представлениями об обратной решетке и сфере отражения Эвальда. Напомним два свойства обратной решетки:

1) радиус-вектор $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ узла (hkl) обратной решетки перпендикулярен к плоскостям (hkl) прямой решетки;

2) по абсолютной величине вектор обратной решетки $\mathbf{H}(hkl)$ (с целочисленными индексами h, k, l) равен обратной величине межплоскостного расстояния плоскостей (hkl) прямой решетки.

Тогда уравнение (3.1.8) можно записать в виде

$$\frac{\mathbf{S}}{\lambda} = \frac{\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0}{\lambda} = \mathbf{H}(hkl), \text{ или } \frac{2 \sin \phi}{\lambda} = H(hkl). \quad (3.1.9)$$

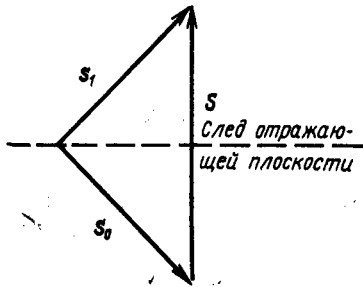


Рис. 14. Взаимное расположение отражающей плоскости и векторов \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_0 и \mathbf{S}

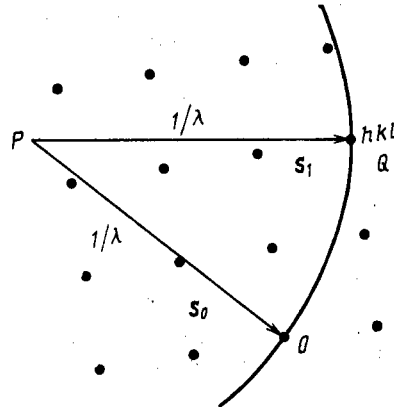


Рис. 15. Нахождение дифракционного максимума с помощью обратной решетки и сферы отражения Эвальда

Воспользуемся теперь построением Эвальда с тем, чтобы графически выразить уравнение (3.1.9). Точками на рис. 15 изображены узлы обратной решетки. Отложим от точки O (начала координат обратной решетки) отрезок $1/\lambda$ в направлении, противоположном вектору \mathbf{s}_0 , и получим точку P . Вектор PO , очевидно, равен вектору \mathbf{s}_0/λ и определяет направление распространения падающей волны. Опишем вокруг точки P сферу радиусом $1/\lambda$. Если какой-либо узел $Q(hkl)$ обратной решетки попадает на эту сферу, называемую сферой отражения (распространения), то для треугольника POQ удовлетворяется условие (3.1.9). Вектор PQ по длине равен $1/\lambda$, а направление его удовлетворяет условию

$$\frac{\mathbf{s}_1}{\lambda} = \mathbf{H} + \frac{\mathbf{s}_0}{\lambda}.$$

Таким образом, используя это простое геометрическое построение, всегда можно найти направление рассеянных лучей, если известны ориентировка и размеры элементарной ячейки кристалла, а также длина волны падающего излучения.

Формулу, полученную для интенсивности рассеяния в направлении \mathbf{s}_1 (уравнение (3.1.4)), можно представить выраженной через координаты ξ, η и ζ обратного пространства. Радиус-вектор \mathbf{H} , направленный в заданную точку обратного пространства, записывается в виде

$$\mathbf{H} = \xi \mathbf{a}^* + \eta \mathbf{b}^* + \zeta \mathbf{c}^*,$$

где ξ, η, ζ — текущие координаты, выраженные в долях $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ и \mathbf{c}^* .

Выражения для Ψ_1, Ψ_2 и Ψ_3 соответственно можно записать в виде

$$\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{a}) = \pi \xi,$$

$$\Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{b}) = \pi \eta,$$

$$\Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{c}) = \pi \zeta.$$

Тогда

$$|Y|^2 = I = \frac{|\Phi_0|^2}{R^2} \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \frac{\sin^2 N_3 \pi \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}. \quad (3.1.10)$$

Условия дифракции в форме (3.1.7) сводятся в данном случае к условию, что ξ, η, ζ — целые числа. При нецелочисленных значениях ξ, η, ζ уравнение (3.1.10) дает выражение для интенсивности в точке ξ, η, ζ обратного пространства, лежащей где-то между его узлами. Функция

$$\frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \frac{\sin^2 N_3 \pi \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}$$

называется интерференционной функцией Лауэ. Эта функция является периодической функцией в обратном пространстве. Максимальное значение, равное $N_1^2 N_2^2 N_3^2$, достигается этой функцией во всех узлах обратной решетки.

Таким образом, при решении дифракционных задач с каждой точкой обратной решетки сопоставляется интенсивность рассеянного излучения. Причем интенсивность может отличаться от нуля не только точно в узле обратной решетки, но и в некоторой области вблизи этого узла. Действительно, рассеянное излучение обладает заметной интенсивностью в области ξ, η, ζ , лежащей в пределах $h \pm 1/N_1, k \pm 1/N_2, l \pm 1/N_3$. Ширина дифракционного максимума определяется шириной интерференционной функции в обратном пространстве, ширина которой в свою очередь определяется размерами кристалла, т. е. числом рассеивающих центров N_1, N_2, N_3 вдоль ребер кристалла.

Сомножитель $|\Phi_0|^2/R^2$ в (3.1.10) зависит от рассеивающей способности центра при заданных условиях дифракции. Во всех случаях естественно принимать за рассеивающий центр в данном

кристалле его элементарную ячейку, так как она есть тот элемент кристалла, который, будучи размноженным по трем трансляционным осям, дает весь кристалл. Если в элементарной ячейке содержится один атом (примитивная решетка), то рассеивающая способность такого центра просто определяется как атомный множитель для данного сорта атомов. В случае сложной решетки, содержащей несколько атомов в элементарной ячейке, рассеивающая способность центра рассеивания будет описываться структурной амплитудой элементарной ячейки

$$F = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)},$$

где x_j, y_j, z_j — координаты j -того атома элементарной ячейки, выраженные в долях осевых отрезков, а f_j — соответствующий этому атому атомный множитель.

Выражение для $|\Phi_0|^2/R^2$ при работе без монохроматора запишется в виде

$$\frac{|\Phi_0|^2}{R^2} = \frac{I_0}{R^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (3.1.11)$$

Допущения, сделанные при выводе интерференционной функции интенсивности в кинематической теории рассеяния, вполне справедливы в случае рассеяния рентгеновских лучей очень малым кристаллом, линейные размеры которого не превышают 10^{-5} см. В этом случае естественно пренебречь взаимодействием первичной и рассеянной волн из-за очень малой интенсивности последней, а также пренебречь поглощением в столь малом кристалле.

С помощью простого расчета легко показать соблюдение условий дифракции Фраунгофера для таких малых кристаллов. Рассмотрим отражение от одной из плоскостей кристалла. Пусть A — точечный источник рентгеновских лучей (рис. 16). Q — точка наблюдения, CC' —

след отражающей плоскости; плоскость падения совпадает с плоскостью чертежа. Для простоты расчета учтем расходимость первичного пучка только в плоскости падения и будем считать, что точки A и Q равноудалены от центра отражающей плоскости (на расстояние R). Разность хода Δ лучей ACQ и AQ ввиду малости углов α и β ($l \ll AO$ и OQ) запишется в виде

$$\Delta = \frac{l}{2} (\cos \theta - \cos \theta_1) - \frac{l}{2} \sin \theta \Delta \theta = \frac{l^2}{4R} \sin^2 \theta.$$

Пренебечь этой разностью хода и считать лучи параллельными можно, если $\Delta \ll \lambda/2$, что приводит к условию

$$\frac{l^2}{4R} \sin^2 \theta \ll \frac{\lambda}{2} \quad \text{или} \quad \frac{l}{2} < \sqrt{\lambda R}.$$

При $R=1$ см (что заведомо занижено) и $\lambda \approx 10^{-8}$ см получаем, что условия дифракции Фраунгофера соблюдаются для l порядка 10^{-4} см. Тем более они будут выполняться для кристаллов, размер которых порядка 10^{-5} см. В дальнейшем мы покажем, что формулы для интегральной интенсивности справедливы и в том случае, если размер отражающей плоскости значительно больший. Это связано с особенностями методов измерения интенсивности.

§ 2. Интегральное отражение

Выражение (3.1.4) строго справедливо для малого кристалла с линейными размерами меньше 10^{-5} см. Фактически же исследователь не работает с такими малыми кристаллами. Обычно используемые в рентгеноструктурном анализе кристаллы имеют размеры больше, чем 0,1 мм. Однако природные монокристаллы представляют собой мозаику, состоящую из блоков малого размера, повернутых друг относительно друга на малые углы (от долей минут до долей градуса). Характеризовать ориентировку кристалла в этом случае можно средним направлением нормали к заданной кристаллографической плоскости. Если блоки достаточно малы ($\sim 10^{-5}$ см) и отклонение их от средней ориентировки хаотично (характеризуется кривой Гаусса), то такой кристалл носит название идеально-мозаичного.

Классическим методом измерения энергии рассеянного в направлении данного дифракционного максимума излучения является метод брэгговского спектрометра (рис. 17). Из фокуса трубки Φ ограниченный щелями l и l_1 пучок падает на кристалл K . Отражающая плоскость параллельна поверхности кристалла. Счетчик C , снабженный широкой щелью, улавливает весь дифракционный максимум. В процессе измерения кристалл покачивается (ось вращения перпендикулярна к плоскости чертежа) с некоторой постоянной угловой скоростью в небольшом интервале углов θ около угла Брэгга θ_0 . Суммарная энергия E равна сумме энергий, попадающих в счетчик в разные моменты времени, т. е.

$$E = \int E_t dt = \int E_t \frac{dt}{d\theta} d\theta = \frac{1}{\omega} \int_{\theta_0 - \epsilon}^{\theta_0 + \epsilon} E_t d\theta.$$

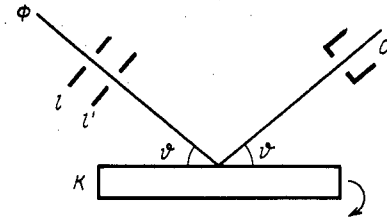


Рис. 17. Схема экспериментальной установки для измерения энергии рассеянного излучения

Представим E_i как $\rho_i(\theta)I_0$, где I_0 — интенсивность падающего монохроматического пучка, а $\rho_i(\theta)$ есть коэффициент отражения кристалла при заданной его ориентировке относительно падающего пучка. Тогда характеристикой отражательной способности кристалла может, очевидно, служить величина

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = \int_{\theta_0-\varepsilon}^{\theta_0+\varepsilon} \rho_i(\theta) d\theta, \quad (3.2.1)$$

которая получила название интегрального коэффициента отражения кристалла, или интегральной интенсивности.

Пусть (рис. 17) на кристалл, состоящий из одного малого блока, падает плоская волна. Тогда при установке кристалла точно под углом Брэгга θ_0 он даст рассеянный, слегка расходящийся (за счет малых размеров блока) дифракционный пучок, энергия которого полностью улавливается широкой щелью счетчика. Если слегка изменить угол падения лучей на кристалл, то условия Лауэ нарушаются, и в соответствии с формулой (3.1.4) отраженная энергия, зарегистрированная счетчиком, уменьшится. Величина зарегистрированной энергии существенно зависит от угла θ и при $\theta = \theta_0$ достигает максимума. Очевидно,

$$\rho_i(\theta) = \int |Y|^2 R^2 d\Omega, \quad (3.2.2)$$

где R — расстояние от кристалла, до счетчика, а $d\Omega$ — телесный угол, в котором распространяется рассеянный пучок при сохранении постоянной ориентировки кристалла относительно падающего пучка.

Для получения интегрального коэффициента отражения для малого кристалла в соответствии с формулой (3.2.1) необходимо дополнительно проинтегрировать выражение (3.2.2) по углам θ .

Так как фактически кристалл состоит из большого числа блоков мозаики, то при заданной установке кристалла падающее излучение попадает на блоки под несколько разными углами. В процессе качания кристалла каждый блок проходит все возможные значения углов отражения внутри интервала $(\theta_0 - \varepsilon, \theta_0 + \varepsilon)$, т. е. дает полное отражение. Разные блоки отражают в разные моменты времени или от разных точек фокуса, а поэтому складываются интенсивности рассеяния от разных блоков*. В результате интегральная интенсивность идеально-мозаичного непоглощающего кристалла является суммой интегральных отражений отдельных блоков мозаики.

* Рассеянное отдельными блоками излучение может попадать в заданную точку наблюдения одновременно, но благодаря хаотичности распределения блоков по ориентировкам разности фаз рассеянных разными блоками волн изменяются непрерывно и блоки рассеивают волны некогерентно.

§ 3. Вывод формулы для интегрального коэффициента отражения методом лауэвского суммирования

Теперь перед нами стоит задача вычисления величины $\rho = \int_{\theta_0-\varepsilon}^{\theta_0+\varepsilon} \rho_i(\theta) d\theta$, используя интерференционную функцию Лауэ.

Для этого функцию Лауэ, заданную уравнением (3.1.4), надо проинтегрировать по всем возможным направлениям падающего и рассеянного лучей вблизи дифракционного максимума. Так как через падающий луч и нормаль к отражающей плоскости можно провести плоскость, то для падающей волны существенно только отклонение угла падения в плоскости падения. Для рассеянных (отраженных) лучей следует учитывать как отклонение от угла Брэгга в плоскости падения, так и угол отклонения от плоскости падения.

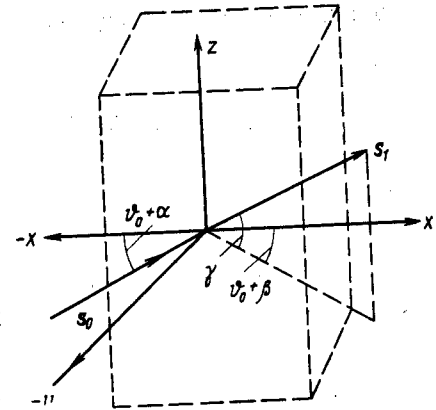


Рис. 18. К выводу формулы для интегрального коэффициента отражения методом лауэвского суммирования

Направим на кристалл под углом $\theta = \theta_0 + d$ плоскую волну с единичным вектором s_0 . Пусть некоторый отраженный луч s_1 пойдет по направлению s_1 , не лежащему в плоскости падения xy (рис. 18). Обозначим угол между проекцией этого луча на плоскость падения и осью x $\theta_0 + \beta$, а угол луча с плоскостью падения xy — γ . Ясно, что углы α, β, γ малы. Оси x, y, z совпадают с осями a, b, c , в кристалле.

Запишем компоненты единичных векторов падающей и отраженной волн

$$s_0 [\cos(\theta_0 + \alpha); \sin(\theta_0 + \alpha); 0],$$

$$s_1 [\cos(\theta_0 + \beta); -\sin(\theta_0 + \beta); \sin\gamma].$$

Используя (3.1.4), (3.2.1) и (3.2.2), выражение для интегрального отражения можно записать в виде

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = \int \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 f^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2R^2} \mathcal{L}(s_1, s_0) R^2 da d\beta d\gamma, \quad (3.3.1)$$

где

$$\mathcal{L}(s_1, s_0) = \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3},$$

$$\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} (S, a) = \frac{\pi}{\lambda} a [\cos(\vartheta_0 + \beta) - \cos(\vartheta_0 + \alpha)] = \frac{\pi}{\lambda} (\alpha - \beta) a \sin \vartheta_0,$$

$$\Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} (S, b) = \frac{\pi}{\lambda} b [\sin(\vartheta_0 + \beta) + \sin(\vartheta_0 + \alpha)] = \frac{\pi}{\lambda} b (\alpha + \beta) \cos \vartheta_0,$$

$$\Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} (S, c) = \frac{\pi}{\lambda} c \gamma.$$

Математически проще в (3.3.1) провести интегрирование в переменных Ψ_1 , Ψ_2 и Ψ_3 , но при этом при переходе от переменных α , β , γ к Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 подынтегральное выражение нужно разделить на функциональный детерминант Δ :

$$\Delta = \frac{\partial(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3)}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \Psi_1}{\partial \alpha} & \frac{\partial \Psi_1}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi_1}{\partial \gamma} \\ \frac{\partial \Psi_2}{\partial \alpha} & \frac{\partial \Psi_2}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi_2}{\partial \gamma} \\ \frac{\partial \Psi_3}{\partial \alpha} & \frac{\partial \Psi_3}{\partial \beta} & \frac{\partial \Psi_3}{\partial \gamma} \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} \frac{\pi}{\lambda} a \sin \vartheta_0 & -\frac{\pi}{\lambda} a \sin \vartheta_0 & 0 \\ \frac{\pi}{\lambda} b \cos \vartheta_0 & \frac{\pi}{\lambda} b \cos \vartheta_0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\pi}{\lambda} c \end{vmatrix} = \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^3 abc \sin 2\vartheta_0,$$

где $abc = v_a$ — объем элементарной ячейки кристалла.

Подставляя это значение детерминанта в (3.3.1) и учитывая, что $\mathcal{L}(s_1, s_0)$ имеет существенное значение только в непосредственной близости к узлу обратной решетки (а поэтому для f , $\cos^2 2\vartheta$ и $\sin 2\vartheta$ можно взять их значения точно при угле $\vartheta = \vartheta_0$ и вынести их за знак интеграла), получим

$$\frac{E\omega}{I_0} = \rho = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \frac{\lambda^3}{\pi^3} \frac{1}{v_a \sin 2\vartheta_0} \times$$

$$\times \iiint \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3} d\Psi_1 d\Psi_2 d\Psi_3. \quad (3.3.2)$$

Так как N_1 велико, то в подынтегральной функции $\sin^2 \Psi_1$ можно заменить на Ψ_1^2 и расширить пределы интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$.

Тогда $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} d\Psi_1 = N_1 \pi$. Откуда

$$\rho = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta_0}{2v_a \sin 2\vartheta_0} \lambda^3 N_1 N_2 N_3. \quad (3.3.3)$$

Пусть n — число элементарных ячеек в единице объема кристалла, U — полный объем кристалла. Легко видеть, что $n = 1/v_a$

и $nU = N_1 N_2 N_3$. Тогда окончательно коэффициент интегрального отражения кристалла

$$\rho = \frac{n^2 \lambda^3}{\sin 2\vartheta_0} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta_0}{2} U. \quad (3.3.4)$$

Если элементарная ячейка кристалла содержит не один атом, а больше, то формула (3.3.4) записывается в виде

$$\rho = \frac{n^2 \lambda^3}{\sin 2\vartheta_0} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 F^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta_0}{2} U = QU. \quad (3.3.5)$$

Выражение $\frac{n^2 \lambda^3}{\sin 2\vartheta_0} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 F^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta_0}{2}$ принято кратко обозначать Q . Величина Q характеризует интенсивность рассеяния единицей объема кристалла, n — число элементарных ячеек в единице объема.

Проведенный здесь расчет выполнен для малого кристалла, т. е. для одного блока мозаики. Так как интенсивности отражения от отдельных блоков складываются, то в случае мозаичного непоглощающего кристалла в выражение (3.3.5) входит сумма объемов всех блоков мозаики, участвующих в рассеянии, т. е. весь объем кристалла, освещаемый рентгеновскими лучами. Для крупного мозаичного кристалла нельзя пренебречь поглощением на всем пути прохождения рентгеновских лучей, и в этом случае вводится соответствующая поправка — фактор поглощения, заменяющий в выражении (3.3.5) величину U .

§ 4. Расчет коэффициента интегрального отражения методом брэгговского суммирования

Выражение для интегрального отражения, полученное в предыдущем параграфе, справедливо и для кристалла, представляющего собой тонкую, но протяженную в двух других направлениях (лежащих в отражающей плоскости) пластинку. Пластинка должна быть тонкой (толщины $10^{-5} \div 10^{-4}$ см), так как в противном случае уже нельзя не учитывать взаимодействие падающей и рассеянных волн.

Прежде всего получим выражение для амплитуды волны, рассеянной одной атомной плоскостью. На рис. 19 изображена от-

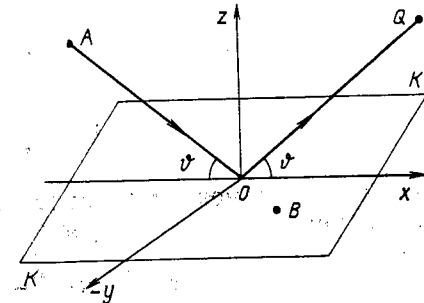


Рис. 19. К выводу формулы для интегрального коэффициента отражения методом брэгговского суммирования

ражающая плоскость KK . Точки A и Q — фокус трубки и точка наблюдения. Выберем оси координат так, что ось x совпадает с линией пересечения плоскости падения и атомной плоскости, а

ось z перпендикулярна к атомной плоскости. Подсчитаем разность хода между лучом, прошедшим путь AOQ и лучом AB , рассеянным точкой B атомной плоскости. Координаты точки B : $x, y, 0$. Обозначим $AO=R_1$; $OQ=R_2$; $AB=R_{1B}$; $BQ=R_{2B}$. Тогда

$$\begin{aligned} R_{1B} &= \sqrt{R_1^2 \sin^2 \vartheta + (R_1 \cos \vartheta + x)^2 + y^2} = \\ &= \sqrt{R_1^2 + 2R_1 x \cos \vartheta + x^2 + y^2}, \\ R_{2B} &= \sqrt{R_2^2 \sin^2 \vartheta + (R_2 \cos \vartheta - x)^2 + y^2} = \\ &= \sqrt{R_2^2 - 2R_2 x \cos \vartheta + x^2 + y^2}. \end{aligned}$$

Разлагая эти выражения в ряд по x и y и ограничиваясь квадратами x и y (x и y малы), получим

$$\begin{aligned} R_{1B} &= R_1 + x \cos \vartheta + \frac{x^2 \sin^2 \vartheta + y^2}{2R_1}, \\ R_{2B} &= R_2 - x \cos \vartheta + \frac{x^2 \sin^2 \vartheta + y^2}{2R_2}. \end{aligned}$$

Откуда разность хода

$$\Delta R = \frac{x^2 \sin^2 \vartheta + y^2}{2R_1} + \frac{x^2 \sin^2 \vartheta + y^2}{2R_2} \quad (3.4.1)$$

Граница первой зоны Френеля определяется условием $\Delta R = \lambda/2$. Тогда из уравнения (3.4.1) получим уравнение границы первой зоны Френеля

$$\lambda = x^2 \sin^2 \vartheta \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + y^2 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Это уравнение показывает, что первая зона представляет собой эллипс, вытянутый вдоль оси x . Величины полуосей a и b равны

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{\sin \vartheta} \sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \lambda}, \\ b &= \sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \lambda}. \end{aligned}$$

Из этих соотношений видно, что размер первой зоны Френеля $\approx 10^{-4}$ см, а площадь первой зоны

$$S = \pi ab = \pi \frac{\lambda}{\sin \vartheta} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \approx \pi \frac{R_2}{\sin \vartheta} \lambda, \quad (3.4.2)$$

так как обычно $R_1 \gg R_2$ (расстояние фокус — кристалл редко бывает менее 10 см).

Вспомним построение результирующей амплитуды в случае, когда открыто несколько зон Френеля (рис. 20). Пусть в точку Q сходятся лучи, прошедшие через щель L . Эти лучи приходят в Q с отставанием по фазе, нарастающим по мере удаления точки B от центра отверстия O . Тогда амплитуды волн, идущих от разных точек щели, складываются с учетом изменения фазы, что изображено на рис. 20, б. Амплитуда результирующей волны, равная сумме амплитуд всех волн, взятых с учетом сдвига фаз, изображается вектором OA . Отрезок OA на рис. 20, б изображает результирующую амплитуду, если ширина щели меньше первой зоны Френеля. Вектор OA_1 изображает результирующую амплитуду, если размер щели ра-

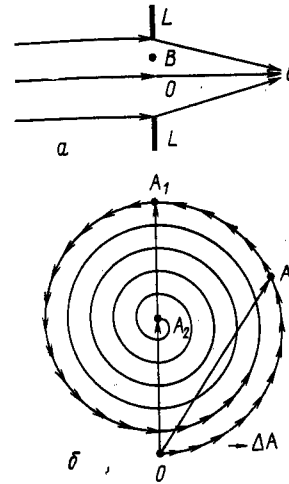


Рис. 20. К выводу формулы (3.4.3): а — схема наблюдения дифракции Френеля; б — графическое суммирование амплитуд ΔA волн, рассеянных отдельными участками зон Френеля, с учетом сдвига фаз между ними

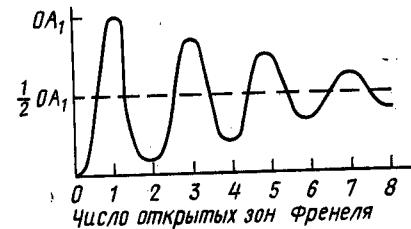


Рис. 21. Зависимость величины результирующей амплитуды от числа открытых зон Френеля

вен радиусу первой зоны Френеля, т. е. открыта только одна зона Френеля; вектор OA_2 — результирующую амплитуду, если открыто много зон Френеля. Изменение амплитуды результирующей волны в зависимости от того, сколько зон Френеля открыто, изображено на рис. 21.

Легко получить выражение для амплитуды волны, отраженной бесконечно большой атомной плоскостью:

$$OA_2 = \frac{OA_1}{2} = \frac{1}{\pi} \sum |\Delta A|,$$

где $\sum |\Delta A|$ — сумма модулей амплитуд (без учета сдвига фаз) всех источников, находящихся на первой зоне Френеля. За рассеивающий центр на плоскости мы можем взять одну элементарную ячейку плоскости. Тогда амплитуда волны, рассеянной таким

источником, $\Delta A = A_e F / R_2$, где F — структурная амплитуда элементарной ячейки, а A_e — отношение амплитуды волны, рассеянной одним электроном, к амплитуде падающей волны. Обозначим число источников на 1 см² площади через n_0 , тогда

$$OA_2 = \frac{1}{\pi} \sum |\Delta A| = \frac{n_0 A_e F}{\pi R_2} S = \frac{n_0 A_e F}{\sin \vartheta} \lambda.$$

Очевидно, n_0 равно числу элементарных ячеек в слое толщиной d (где d — расстояние между отражающими плоскостями, из которых построен кристалл) и площадью в 1 см², так что $n_0 = nd$, где n — число ячеек в единице объема кристалла.

Для амплитуды волны, рассеянной бесконечной атомной плоскостью, если амплитуда падающей волны равна единице и вектор E в ней перпендикулярен к плоскости падения, окончательно получим

$$|q| = |OA_2| = -nd\lambda F \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{\sin \vartheta}, \quad (3.4.3)$$

а $OA_2 = -iq$, так как фаза результирующей отраженной волны отстает на $\pi/2$ от фазы волны, рассеянной в точке O (см. рис. 20, б).

Для неполяризованного падающего излучения

$$|q|^2 = n^2 d^2 \lambda^2 F^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta}. \quad (3.4.4)$$

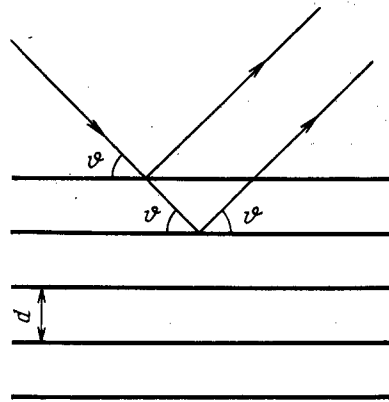


Рис. 22. К выводу разности хода между волнами, рассеянными двумя соседними плоскостями

Рассчитаем амплитуду волны, рассеянной бесконечной пластиной конечной толщины $N_3 d$, где N_3 — число плоскостей в пластине. Пусть на нее падает параллельный пучок лучей под углом скольжения ϑ . Так как толщина пластины мала (порядка 10^{-5} см) по сравнению с расстоянием до точки наблюдения, то размеры зон Френеля на каждой из отражающих плоскостей одинаковы, и волна, рассеянная каждой из атомных плоскостей, имеет амплитуду, определяемую формулой (3.4.3). Однако между волнами, рассеянными двумя соседними плоскостями, имеется разность фаз $4\pi d \frac{\sin \vartheta}{\lambda}$

(рис. 22). Пусть угол ϑ_0 соответствует точному направлению на интерференционный максимум, тогда разность хода между волнами, рассеянными соседними плоскостями, будет равна нулю или целому числу 2π . Для угла $\vartheta = \vartheta_0 + \varepsilon$ появляется дополнительная разность фаз

$$\frac{4\pi}{\lambda} d [\sin(\vartheta_0 + \varepsilon) - \sin \vartheta_0] = \frac{4\pi d}{\lambda} \cos \vartheta_0 = \delta.$$

Примем амплитуду падающей волны за единицу, тогда амплитуда результирующей волны, рассеянной всеми N_3 плоскостями, определится формулой

$$A = q [1 + e^{-i\delta} + e^{-2i\delta} + \dots + e^{-(N_3-1)\delta}] = q \frac{1 - e^{-iN_3\delta}}{1 - e^{-i\delta}},$$

а квадрат амплитуды

$$A^2 = |q|^2 \frac{\sin^2 \left(N_3 \frac{2\pi d}{\lambda} \cos \vartheta_0 \right)}{\sin^2 \left(\frac{2\pi d}{\lambda} \cos \vartheta_0 \right)}. \quad (3.4.5)$$

Теперь подсчитаем величину коэффициента интегрального отражения для такой пластины. Коэффициент интегрального отражения по-прежнему определяется формулой

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = \frac{\omega}{I_0} \int_{\vartheta_0 - \varepsilon_0}^{\vartheta_0 + \varepsilon_0} E_i dt,$$

где ε_0 — угловая полуширина интерференционного максимума.

Пусть на пластину падает пучок лучей интенсивности I_0 под брэгговским углом ϑ_0 . Сечение пучка S_0 . Очевидно, отраженный пучок будет иметь то же самое сечение. Падающий пучок ограничивается не кристаллом, а щелями. $S_0 I_0$ — мощность падающего пучка. Полная энергия, зафиксированная счетчиком, при повороте кристалла с постоянной угловой скоростью ω относительно оси, перпендикулярной к плоскости падения, в интервале углов $\pm \varepsilon_0$ равна

$$E = \frac{1}{\omega} \int_{\vartheta_0 - \varepsilon_0}^{\vartheta_0 + \varepsilon_0} S_0 I_0 |q|^2 \frac{\sin^2 \left(N_3 \frac{2\pi d}{\lambda} \cos \vartheta_0 \right)}{\sin^2 \left(\frac{2\pi d}{\lambda} \cos \vartheta_0 \right)} d\varepsilon.$$

Откуда

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = S_0 |q|^2 \int_{\vartheta_0 - \varepsilon_0}^{\vartheta_0 + \varepsilon_0} \frac{\sin^2 \left(N_3 \frac{2\pi d}{\lambda} \cos \vartheta_0 \right)}{\sin^2 \left(\frac{2\pi d}{\lambda} \cos \vartheta_0 \right)} d\varepsilon.$$

При вычислении этого интеграла можно использовать те же соображения, которые использовались при вычислении интегралов в (3.3.2) и интегрирование вести по углу $d\vartheta$. Откуда

$$\rho = S_0 |q|^2 \frac{N_3 \pi \lambda}{2\pi d \cos \vartheta}. \quad (3.4.6a)$$

Подставляя выражение $|q|^2$ из (3.4.4), получим

$$\rho = \frac{n^2 \lambda^3}{\sin 2\theta} F^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{N_3 d S_0}{\sin \theta},$$

так как $\frac{S_0}{\sin \theta}$ — площадь пластины, освещаемая рентгеновскими лучами, а $N_3 d$ — толщина этой пластины (рис. 23), то $\frac{S_0}{\sin \theta} N_3 d$ — объем кристалла, участвующий в рассеянии.

Окончательно для коэффициента интегрального отражения получаем

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = \frac{In^2\lambda^3}{\sin 2\theta} F^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} U. \quad (3.4.66)$$

Сравнение формул (3.3.5) и (3.4.6) показывает, что оба метода расчета коэффициента интегрального отражения приводят к одинаковому результату.

Рассмотрим вопрос о кажущемся противоречии, возникающем при сопоставлении выводов формулы интегрального отражения

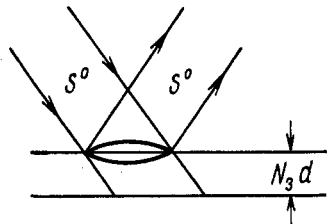


Рис. 23. К выводу формулы (3.4.66)

методами лауэвского и брэгговского суммирований. В первом случае предполагается, что кристалл мал во всех направлениях, так что размеры отражающей плоскости значительно меньше первой зоны Френеля, а во втором — для амплитуды отраженной волны используется формула (3.4.3), которая определяет амплитуду волны, рассеянной бесконечно большой плоскостью. Может показаться, что если отражающая плоскость имеет размеры порядка 10^{-4} см (т. е. размеры од-

ной или нескольких зон Френеля), то измеряемая интенсивность существенно зависит от расстояния кристалл — счетчик в соответствии с уравнением (3.4.2) и рис. 21.

Однако следует помнить, что при отражении рентгеновских лучей от атомной плоскости (точно так же, как при отражении света от зеркала малых размеров в оптике) должна наблюдаться система интерференционных полос, интенсивность которых быстро убывает при удалении от центра картины. В реальных условиях при изучении рассеяния рентгеновских лучей кристаллами подобную картину наблюдать пока не удастся по следующим причинам. Расстояние между интерференционными полосами, как известно, равно $\sim R\lambda/d$, где R — расстояние зеркало — экран, d — размер зеркала. Следовательно, для кристаллов размером в 10^{-4} см при $\lambda \approx 10^{-8}$ см и $R \approx 10$ см расстояние между интерференционными полосами составляет 10^{-3} см. Для наблюдения такой интерферен-

ционной картины щели счетчика должны иметь ширину не более микрона, что пока не удается осуществить.

Кроме того, обычно работают с кристаллами значительно больших размеров, но состоящих из малых блоков. В этом случае интерференционные картины от разных блоков мозаики будут смещены друг относительно друга, что смазывает интерференционную картину. Наконец, необходимо учесть протяженность источника рентгеновского излучения, что также приводит к смазыванию интерференционной картины. Именно поэтому в рентгенографии всегда измеряется интегральная интенсивность, т. е. измеряется средний коэффициент отражения, пропорциональный как раз произведению $q^2 S_0$, где q можно вычислить из предположения о рассеивающей способности бесконечной плоскости, так как интерференция только перераспределяет отраженную энергию, но не меняет ее величины. Поэтому-то формулы для интегрального отражения совпадают как при вычислении их в приближении дифракции Фраунгофера, так и методами Френеля.

Глава четвертая

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИФРАКЦИЮ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

§ 1. Влияние теплового движения на интенсивность селективных отражений

Тепловые колебания атомов в решетке приводят к тому, что электронное облако атома как бы размывается около положения, соответствующего неподвижному атому. Это эквивалентно увеличению радиуса атома, а следовательно, должно приводить к более быстрому спаду функции атомного рассеяния с ростом угла рассеяния.

Эффективное увеличение радиуса атома, очевидно, должно зависеть от величины среднеквадратичного смещения атома $\langle u^2 \rangle$ из положения равновесия.

Выражение для атомного фактора f_T при температуре T запишем в виде

$$f_T = f_0 \Psi \left(\frac{s_1 - s_0}{\lambda}, \langle u^2 \rangle \right),$$

где f_0 — атомный фактор без учета тепловых колебаний решетки (ранее нами вычисленный). Задача сводится к нахождению вида зависимости функции Ψ от $\left| \frac{s_1 - s_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ и от $\langle u^2 \rangle$.

Решетку, в которой атомы не совершают теплового движения, назовем правильной. Пусть положение атома в этой правильной решетке описывается вектором \mathbf{r}_{mnp} . В момент рассеяния атом

(mnp) за счет теплового движения может быть смещен из правильного положения в решетке на величину u_{mnp} . Ясно, что положение атома определится вектором $R_{mnp} = r_{mnp} + u_{mnp}$. Будем для простоты считать кристалл одноатомным и решетку примитивной. В этом случае структурная амплитуда ячейки $F = f$.

Амплитуда рассеяния всем кристаллом, отнесенная к амплитуде рассеяния одним атомом, запишется в виде

$$\frac{A}{A_a} \sum_{mnp} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S R_{mnp})}, \quad (4.1.1)$$

где A_a — амплитуда волны, рассеянной изолированным атомом. Суммирование проводится по всем атомам решетки, т. е. по всем m, n, p .

Интенсивность рассеяния всем кристаллом, отнесенная к интенсивности рассеяния атомом, равна

$$I = \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}_a} = \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_{mnp} - R_{m'n'p'})} = \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r_{mnp} - r_{m'n'p'})} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{mnp} - u_{m'n'p'})}, \quad (4.1.2)$$

где \mathcal{J}_a — интенсивность рассеяния одним атомом.

Если смещения u_{mnp} вызваны тепловым движением, то при расчете интенсивности рассеяния нужно иметь в виду следующие соображения: 1) период тепловых колебаний атомов решетки намного больше периода колебаний падающего света, а следовательно, в каждом акте рассеяния можно считать атом неподвижным, т. е. пренебречь эффектом Доплера; 2) так как время наблюдения велико по сравнению с периодом колебаний атомов, то необходимо усреднить интенсивность рассеяния по всем конфигурациям с разными u_{mnp} . Если в решетке имеются не динамические смещения, а статические (вызванные, например, разностью атомных радиусов в решетке твердого раствора и т. п.), то и в этом случае следует проводить усреднение по всем возможным конфигурациям смещений.

Итак,

$$\frac{\langle \mathcal{J} \rangle}{\mathcal{J}_a} = I = \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r_{mnp} - r_{m'n'p'})} \cdot \langle e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{mnp} - u_{m'n'p'})} \rangle. \quad (4.1.3)$$

Найдем среднее значение множителя $e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{mnp} - u_{m'n'p'})}$. Если для краткости обозначить $\frac{2\pi}{\lambda} (S, u_{mnp} - u_{m'n'p'})$ через $p_{mm'}$, то

$$\langle e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{mnp} - u_{m'n'p'})} \rangle = \langle e^{ip_{mm'}} \rangle = 1 + \langle ip_{mm'} \rangle - \frac{\langle p_{mm'}^2 \rangle}{2!} - i \frac{\langle p_{mm'}^3 \rangle}{3!} + \dots$$

Среднее значение всех членов нечетной степени $p_{mm'}$ тождественно равно нулю. Поэтому с малой ошибкой

$$\langle e^{ip} \rangle = 1 - \frac{\langle p^2 \rangle}{2!} + \frac{\langle p^4 \rangle}{4!} + \dots = e^{-\frac{p^2}{2}}.$$

Найдем среднее значение

$$\langle p_{mm'}^2 \rangle = \left\langle \left[\frac{2\pi}{\lambda} (S, u_{mnp} - u_{m'n'p'}) \right]^2 \right\rangle = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \langle u_{ms}^2 + u_{m's}^2 - 2u_{ms}u_{m's} \rangle 4 \sin^2 \theta,$$

где u_{ms} — проекция вектора u_m на вектор S , $\langle u_{ms}^2 \rangle = \langle u_{m's}^2 \rangle = \langle u_s^2 \rangle$, так как среднее квадратичное смещение атома в направлении S не зависит от номера атома и одинаково для всех атомов.

Если бы смещения отдельных атомов были бы независимы друг от друга, то $\langle u_{ms}u_{m's} \rangle = 0$ при $m \neq m'$ и равно u_s^2 при $m = m'$. В этом случае можно привести выражение (4.1.3) выделив члены с $m = m'$, к виду

$$I = N + e^{-\frac{p^2}{2}} \sum_{mnp \neq m'n'p'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r_{mnp} - r_{m'n'p'})}, \quad (4.1.4)$$

где N — полное число атомов в кристалле, а $\frac{p^2}{2} = 16\pi^2 \langle u_s^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ и не зависит от индексов суммирования.

Добавляя и вычитая член $N e^{-p^2/2}$ к выражению для интенсивности в форме (4.1.4), получим

$$I = e^{-p^2/2} \mathcal{L} + N(1 - e^{-p^2/2}), \quad (4.1.5)$$

где \mathcal{L} есть функция Лауэ (см. гл. III, § 1).

Первый член выражения (4.1.5) дает значение интенсивности селективных максимумов с учетом смещений атомов из положения равновесия. За счет этих смещений интенсивность дифракционных максимумов ослабляется по закону $e^{-16\pi^2 \langle u_s^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2}$.

Второй член пропорционален числу атомов в решетке и монотонно возрастает с ростом угла θ и величины среднеквадратичных смещений. Он описывает диффузное рассеяние, вызванное независимыми друг от друга смещениями атомов из положения равновесия.

Однако в случае тепловых колебаний смещения атомов не являются независимыми. Тепловые колебания атомов в решетке

можно представить как систему упругих стоячих волн. В этом случае u_m и $u_{m'}$ связаны между собой; среднее по времени от $\langle u_m u_{m's} \rangle \neq 0$, а зависит от m и m' , т. е. от взаимного расположения атомов m и m' . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle p_{mm'}^2 \rangle &= 16\pi^2 \langle u_s^2 \rangle \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} - 16\pi^2 \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} \langle u_{ms} u_{m's} \rangle, \\ e^{-\frac{1}{2} \langle p_{mm'}^2 \rangle} &= e^{-16\pi^2 \langle u_s^2 \rangle \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2}} e^{16\pi^2 \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} \langle u_{ms} u_{m's} \rangle} = \\ &= e^{-\frac{p^2}{2}} e^{16\pi^2 \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} \langle u_{ms} u_{m's} \rangle}. \end{aligned}$$

Считая $\langle u_{ms} u_{m's} \rangle$ малой величиной, второй сомножитель можно разложить в ряд. Тогда, ограничиваясь двумя членами разложения, получим

$$e^{-\frac{1}{2} \langle p_{mm'}^2 \rangle} = e^{-\frac{p^2}{2}} \left(1 + 16\pi^2 \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} \langle u_{ms} u_{m's} \rangle \right).$$

Выражение для интенсивности рассеяния в этом случае можно записать в виде

$$I = e^{-\frac{p^2}{2}} \mathcal{L} + e^{-\frac{p^2}{2}} \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} \left(16\pi^2 \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} \langle u_{ms} u_{m's} \rangle \right) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'})} \quad (4.1.6)$$

Первый член выражения (4.1.6), как и в (4.1.5), описывает интенсивность селективных максимумов. В качестве множителя при функции Лауэ стоит $e^{-\frac{p^2}{2}}$, обычно записываемый в виде e^{-2M} , где

$$M = 8\pi^2 \langle u_s^2 \rangle \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2}.$$

Выражение e^{-2M} называют тепловым множителем, так как он учитывает ослабление интенсивности лауэвских максимумов за счет тепловых колебаний атомов решетки. $\langle u_s^2 \rangle$ увеличивается с ростом температуры, а интенсивность селективных максимумов уменьшается. В случае кубического кристалла M принимает вид

$$M = \frac{8}{3} \pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2}, \quad (4.1.7)$$

так как средние значения компонент смещения по всем трем осям должны быть одинаковы, т. е. $\langle u_s^2 \rangle = \langle u^2 \rangle / 3$.

Во втором члене выражения (4.1.6) вынести сомножитель $\langle u_{ms} u_{m's} \rangle$ за знак суммы нельзя, так как он зависит от индексов суммирования m и m' . Этот член описывает диффузное рассеяние, образующее облака вокруг узлов лауэвской интерференционной

функции \mathcal{L} в пространстве обратной решетки. Интенсивность этих диффузных максимумов растет с ростом вектора \mathbf{H}^* .

Проанализируем сначала первый член выражения (4.1.6), показывающий, как интенсивность селективных максимумов зависит от температуры. Зависимость ее от угла ϕ мы уже получили и видим, что ослабление существенно при достаточно больших $\frac{\sin \phi}{\lambda}$. Зависимость M от температуры определяется зависимостью от температуры величины $\langle u^2 \rangle$.

Тепловые колебания в решетке можно описать системой упругих стоячих волн. Каждая волна определяется длиной волны Λ и частотой ν . Λ и ν связаны между собой через скорость распространения волны v :

$$\Lambda \nu = v. \quad (4.1.8)$$

Отличие кристаллической решетки от сплошного твердого тела заключается в том, что, во-первых, имеется дисперсия, т. е. $v = v(\nu)$, во-вторых, есть предел для значения наименьшей длины упругой волны, возможной в решетке, $\Lambda_{\min} = 2a$ (где a — период решетки). В дебаевской теории пренебрегают дисперсией упругих волн в решетке и учитывают только то, что скорости распространения продольных и поперечных волн различны. В этом предположении и выводится выражение для M для кристаллов кубической системы.

Пусть волновому вектору \mathbf{K} соответствует круговая частота ω_k . Колебания соседних атомов зависимы, но систему упругих волн в решетке можно рассматривать как группу независимо колеблющихся осцилляторов (нормальные колебания). Тогда смещение u_n атома n под действием всей совокупности упругих волн запишется в виде

$$u_n = \sum_k \sum_j a_{kj} \mathbf{e}_{kj} \cos [\omega_{kj} t - (\mathbf{r}_n, \mathbf{K}) \pm \delta_{kj}], \quad (4.1.9)$$

где a_{kj} — амплитуда волны с волновым вектором \mathbf{K} и поляризацией j , \mathbf{e}_{kj} — единичный вектор, указывающий направление колебаний атома, а следовательно, индекс j может принимать одно из трех значений (возможны два поперечных и одно продольное колебания). Суммирование проводится по всем возможным векторам k и j .

Кинетическая энергия решетки

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum m \dot{u}_n^2 = \frac{1}{2} N m \langle \dot{u}^2 \rangle.$$

Так как

$$\dot{u} = - \sum_{kj} \omega_{kj} a_{kj} \mathbf{e}_{kj} \sin [\omega_{kj} t - (\mathbf{r}_n, \mathbf{K}) \pm \delta_{kj}],$$

* Второй член не обращается в нуль для независимых смещений атомов, так как включает и член $\langle u_{ms} u_{ms} \rangle \neq 0$. Для независимых смещений атомов выражение (4.1.6) переходит в (4.1.5).

то
$$\dot{u}_n^2 = \left(- \sum_{kj} \omega_{kj} a_{kj} e_{kj} \sin [\omega_{kj} t - (r_n, K) \pm \delta_{kj}] \right)^2.$$

Для нахождения $\langle \dot{u}_n^2 \rangle$ надо произвести усреднение по времени. Среднее по времени от $\sin^2 [\omega_{kj} t - (r_n, K) \pm \delta_{kj}]$ дает 1/2, а попарные произведения синусов с разными K и j исчезнут, так как фазы δ_{kj} у разных колебаний разные и меняются беспорядочно. Поэтому

$$\langle E_{кин} \rangle = \frac{1}{4} mN \sum_{kj} \omega_{kj}^2 \langle a_{kj}^2 \rangle, \quad (e_{kj})^2 = 1.$$

Полная энергия $E_{пол}$ равна

$$E_{пол} = 2 \langle E_{кин} \rangle = \frac{1}{2} mN \sum_{kj} \omega_{kj}^2 \langle a_{kj}^2 \rangle, \quad (4.1.10)$$

но $E_{пол} = \sum_{kj} \langle E_{kj} \rangle$, где $\langle E_{kj} \rangle$ — средняя энергия, приходящаяся на

колебание с частотой ω_{kj} . Откуда $\langle a_{kj}^2 \rangle = \frac{2 \langle E_{kj} \rangle}{mN \omega_{kj}^2}$, а среднее квадра-

тичное отклонение $\langle u_n^2 \rangle$ равно 1/2 средней квадратичной амплитуды $\langle a_{kj}^2 \rangle$. Поэтому $\langle u_{kj}^2 \rangle = \frac{\langle E_{kj} \rangle}{mN \omega_{kj}^2}$. Энергия $\langle E_{kj} \rangle$ [по формуле Планка

равна

$$\langle E_{kj} \rangle = \frac{\hbar \omega_{kj}}{e^{\frac{\hbar \omega_{kj}}{kT}} - 1} + \frac{\hbar \omega_{kj}}{2}; \quad \langle u_{kj}^2 \rangle = \frac{\hbar}{mN} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{kj}}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\omega_{kj}}. \quad (4.1.11)$$

Для окончательного вычисления $\langle u_n^2 \rangle$ надо просуммировать выражение (4.1.11) по всем k и j

$$\langle u_n^2 \rangle = \sum_{kj} \langle u_{kj}^2 \rangle = \frac{\hbar}{Nm} \sum_{kj} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{kj}}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\omega_{kj}}. \quad (4.1.12)$$

Чтобы знать $\langle u_n^2 \rangle$, надо знать спектр колебаний решетки, т. е. функцию $f(\omega)$, определяющую число частот, лежащих в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$. Тогда в выражении (4.1.12) суммирование можно заменить интегрированием:

$$\langle u_n^2 \rangle = \int_0^{\omega_{max}} f(\omega) u^2(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_{max}} f(\omega) \frac{\hbar}{mN} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \frac{d\omega}{\omega}. \quad (4.1.13)$$

Функция $f(\omega)$ нормируется выражением $\int_0^{\omega_{max}} f(\omega) d\omega = 3N$

(если число частиц в системе N , то имеем $3N$ нормальных колебаний: N продольных и $2N$ поперечных).

Дебай рассматривал кристалл как сплошное твердое тело, однако сохранил ограничение, наложенное на предельное значение минимальной длины волны. По Дебаю, Λ_{min} соответствует ω_{max} , определяемой условием $\hbar \omega_{max} = k\Theta$ (где Θ — характеристическая температура Дебая, k — постоянная Больцмана) *.

В сплошном твердом теле скорость распространения упругих волн не зависит от частоты (дисперсия отсутствует). Это значит, что $d\omega/dK = \text{const}$. Это предположение существенно упрощает подсчет вида фононного спектра (функции $f(\omega)$), так как плотность частот ρ в фазовом пространстве векторов K , так же как и плотность узлов решетки, составленной из концов векторов K , является постоянной. В этом случае число частот, лежащих в интервале от ω до $\omega + d\omega$, можно записать в виде

$$f(\omega) d\omega = 4\pi \omega^2 d\omega.$$

Значение плотности частот ρ можно найти из условия нормировки, учитывая, что все $3N$ частот занимают сферическую область фазового пространства, ограниченную максимальной частотой ω_{max} . Тогда

$$\int_0^{\omega_{max}} \rho 4\pi \omega^2 d\omega = 3N = \rho \frac{4\pi}{3} \omega_{max}^3 \quad \text{и} \quad \rho = \frac{9N}{4\pi \omega_{max}^3},$$

а для $f(\omega)$ получаем параболическую зависимость от ω

$$f(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_{max}^3}.$$

Тогда среднеквадратичное смещение

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{\hbar}{Nm} \frac{9N}{\omega_{max}^3} \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{1}{e^{\hbar \omega/kT} - 1} + \frac{1}{2} \right) \omega d\omega.$$

Заменяя ω_{max} на $\frac{k\Theta}{\hbar}$ и обозначив

$$\frac{\hbar \omega}{kT} = \xi, \quad \frac{\Theta}{T} = x; \quad \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} = \Phi(x),$$

окончательно

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{mk\Theta_m} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right).$$

Здесь $\Phi(x)$ — известная из теории теплоемкости и протабулированная функция Дебая. Тогда из (4.1.7) получим

$$2M = \frac{16\pi^2 \langle u^2 \rangle}{3} \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{12\hbar^2}{mk\Theta_m} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}. \quad (4.1.14)$$

* Скорости распространения продольных и поперечных волн существенно различны. При подсчете теплового множителя рентгеновских лучей эти скорости усредняются, что соответствует усреднению ω_{max} или характеристической температурой Дебая Θ .

Последняя формула есть формула Дебая — Валлера. Величина Θ_m — среднее значение Θ_l и Θ_t , полученное по формуле

$$3\Theta_m^{-2} = \Theta_l^{-2} + 2\Theta_t^{-2},$$

где Θ_l — характеристическая температура для продольных, а Θ_t — для поперечных волн. Слагаемое $1/4$ в формуле для M обязано своим появлением учету колебаний при абсолютном нуле температуры. Опыты по проверке формулы Дебая — Валлера при низких температурах послужили проверочным экспериментом, решившим наиболее прямо вопрос о существовании нулевой энергии колебаний.

При высоких температурах $\Phi(x)/x$ превращается в $1/x$, т. е. в T/Θ , и зависимость M от температуры (при $T \gg \Theta$) переходит в

$$2M = \frac{12h^2}{mk\Theta^2} T \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2},$$

так как вторым членом в скобках в уравнении (4.1.14) можно пренебречь. При высоких температурах M линейно растет с ростом температуры.

Логарифм интенсивности какой-либо линии, измеренной при разных, но высоких температурах, как функция температуры меняется линейно

$$\ln \mathcal{I}_T / \mathcal{I}_0 = A - BT. \quad (4.1.15)$$

По наклону прямой (4.1.15) легко определить характеристическую температуру Θ . Зависимость $\ln \mathcal{I}_T / \mathcal{I}_0$ от температуры в широком интервале температур хорошо оправдывается на опыте, например для Ge и Si (рис. 24) [1]. Однако при температурах, приближающихся к температуре плавления, большинство исследованных веществ дает заметное отклонение от прямой, например NaCl и KCl (рис. 25 и 26). Введение поправки на ангармонизм (что сводится к поправке масштаба по оси абсцисс) приводит точки на прямую [2].

Из формул (4.1.6) и (4.1.14) видно, что если взять отношения интенсивностей разных линий рентгенограммы к интенсивностям тех же линий, вычисленных без учета тепловых колебаний решетки, то логарифм этих отношений будет линейно зависеть от $\sin^2 \phi / \lambda^2$.

По наклону этой прямой можно в принципе определить значение $C = \frac{12h^2}{mk\Theta_m} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right)$ и подобрать отсюда значение характеристической температуры. Трудность заключается в том, что экспериментально измеренная интенсивность наиболее сильных линий рентгенограммы может быть искажена за счет ряда эффектов, влияние которых не всегда удастся учесть. К таким эффектам, например, относятся эффекты экстинкции, вызванные тем, что при размере блоков мозаики, больших чем 10^{-5} см, ин-

тенсивность отражения, вычисленная по формулам кинематической теории рассеяния, уже не может соответствовать экспериментальным данным. Для исключения этого эффекта надо измерять интенсивности при двух температурах (T_1 и T_2) и строить логарифм отношения интенсивностей соответствующих линий

$$\left(\ln \frac{\mathcal{I}_{T_1}}{\mathcal{I}_{T_2}} \right) \text{ в функции } \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2}.$$

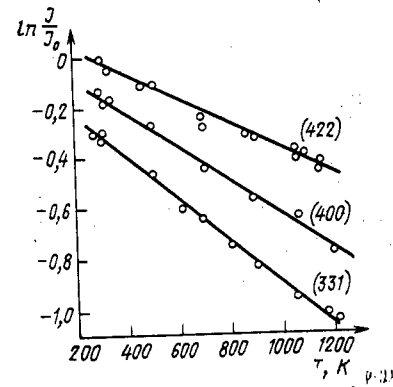


Рис. 24. Зависимость

$$\ln \frac{\mathcal{I}_T}{\mathcal{I}_0} = f(T)$$

для разных линий кремния. Введена поправка на тепловое диффузное рассеяние

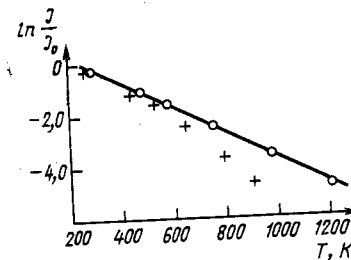


Рис. 26. Зависимость $\ln \frac{\mathcal{I}_T}{\mathcal{I}_0} =$

$= f(T)$ для KCl: крестики — экспериментально измеренные точки, кружочки — точки, исправленные с учетом ангармонизма колебаний

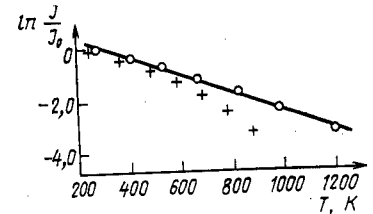


Рис. 25. Зависимость $\ln \frac{\mathcal{I}_T}{\mathcal{I}_0} =$

$= f(T)$ для NaCl: крестики — экспериментально измеренные точки, кружочки — точки, исправленные с учетом ангармонизма колебаний

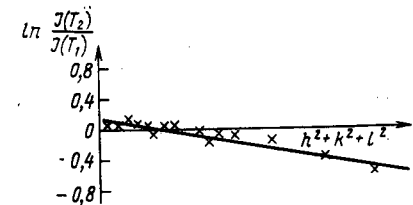


Рис. 27. Зависимость

$$\ln \frac{\mathcal{I}(T_2)}{\mathcal{I}(T_1)} = f(\sin^2 \phi / \lambda^2)$$

для сплава Fe — 17% V

Тогда все члены в выражении для интенсивностей линий, кроме температурного множителя, сократятся (малым изменением интенсивности в связи с малым изменением угла ϕ из-за расширения решетки можно пренебречь), и для кубической решетки получим

$$\ln \frac{\mathcal{F}_{T_1}}{\mathcal{F}_{T_2}} = \frac{12h^2}{mk\Theta_m} \left(\frac{\Phi(x_2)}{x_2} - \frac{\Phi(x_1)}{x_1} \right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = C \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2},$$

где $x_1 = \frac{\Theta_m}{T_1}$ и $x_2 = \frac{\Theta_m}{T_2}$.

Построив прямую $\ln \frac{\mathcal{F}_{T_1}}{\mathcal{F}_{T_2}} = \varphi \left(\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right)$, находим по тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс постоянную C (рис. 27). Если заранее построить две кривые $\Phi(x)/x\Theta$ в функции Θ для двух температур T_1 и T_2 , то, пользуясь этим графиком, легко можно найти Θ , для которой разность ординат этих кривых равна экспериментально определенному значению $Cmk/12h^2$. В этом случае трудности возникают при измерениях, которые ведутся в области температур, где Θ заметно зависит от температуры.

Формула (4.1.7) справедлива, а следовательно, и прямолинейность функции $\ln \frac{\mathcal{F}_{T_1}}{\mathcal{F}_{T_2}} = \varphi \left(\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right)$ справедлива лишь для кубических кристаллов, так как в кристаллах, принадлежащих к более низким сингониям, $\langle u_s^2 \rangle$ зависит от направления. Этот вопрос был подробно рассмотрен для гексагональных кристаллов и было показано, что в выражение для M входят косинусы углов между вектором S и осью с кристалла. В результате все величины $\ln \frac{\mathcal{F}_{T_1}}{\mathcal{F}_{T_2}}$ для линий с индексами (0001) ложатся на одну прямую в функции $\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$, с индексами (hki0) — на прямую с другим наклоном, а для всех остальных линий с индексами (hkil) ложатся в область между этими прямыми.

В кристаллах, принадлежащих к кубической сингонии, но состоящих из атомов разного сорта или из атомов, находящихся в неэквивалентных положениях в решетке, среднеквадратичные смещения из положений равновесия уже не будут одинаковыми. В этом случае тепловой фактор входит как множитель в атомный фактор и структурная амплитуда такой ячейки записывается в виде

$$F = \sum_j f_j e^{-M_j} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (4.1.16)$$

где $M_j = 8\pi^2 \langle u_{js}^2 \rangle \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$; $\langle u_{js}^2 \rangle$ — среднеквадратичное отклонение j -го атома от положения равновесия.

При расчетах интенсивности структурных линий, однако, в ряде случаев пользуются средним значением температурного множителя в виде

$$2M = -\frac{12h^2}{mk\Theta} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2},$$

где в этом случае m есть среднее значение масс атомов, составляющих структуру, Θ — характеристическая температура кристалла. Тогда e^{-M} в формуле (4.1.16) можно вынести за знак суммирования.

Описанными выше методами были определены характеристические температуры Θ для многих кубических кристаллов. Но характеристическую температуру можно определять и другими способами; прежде всего из значений теплоемкостей, измеренных при низких температурах, а также из измерений скорости распространения акустических колебаний. Сопоставление этих результатов показало, что в ряде случаев, например для KCl, NaCl, наблюдается достаточно хорошее (в пределах ошибок эксперимента) совпадение значений Θ , полученных разными методами, но иногда между этими значениями обнаруживается разительное несоответствие.

В табл. II для примера приведены значения Θ , вычисленные из измерений теплоемкости (Θ_T), модуля упругости (Θ_y) и рентгенографических измерений (Θ_p) для некоторых простых веществ.

Таблица II

Вещество	Θ_T °K	Θ_y °K	Θ_p °K
Al	396	402	379
Ge	354	—	290
Cu	310	326	307
Ni	390	434	341
Si	647	—	453
Cu ₃ Au уп.	285	—	240
Cu ₃ Au н. у	278	—	268

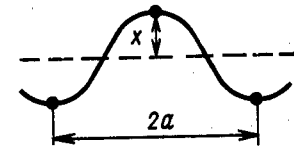


Рис. 28. К определению смещения атомов в линейной цепочке под действием упругой волны

Обращает на себя внимание резкое различие значений Θ_T и Θ_p для Ge и Si. Кроме того, во всех приведенных примерах $\Theta_p < \Theta_T < \Theta_y$. Причину этих расхождений легко понять. Формула Дебая — Валлера выведена на основе теории теплоемкости Дебая, в которой предполагается отсутствие дисперсии (зависимости скорости от частоты) для упругих волн всех диапазонов. Это позволило Дебаю получить для функции распределения частот квадратичную зависимость от частоты ($f(\omega) \approx \omega^2$ — дебаевская параболла). Однако расчет плотности частот в решетке, проведенный для ряда кристаллов по Борну, показывает, что для коротких длин волн дисперсия существенна и форма фононного спектра существенно отличается от параболической.

Физический смысл дебаевской характеристической температуры Θ легко понять из следующей линейной модели (рис. 28). Пусть вдоль линейной цепочки атомов (расстояние между ближайшими атомами — a) распространяется упругая волна с наи-

меньшим значением длины волны $\Lambda_{\min}=2a$, которой соответствует максимальная частота ω_{\max} . В этом случае уравнение движения атома записывается просто как

$$m\ddot{x} = -2\alpha x, \quad (4.1.17)$$

где α — коэффициент квазиупругой силы взаимодействия между ближайшими соседями в атомной цепочке. Из уравнения (4.1.17)

следует, что $\omega_{\max} = \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}$, а $\Theta = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k} \sim \sqrt{\alpha}$. В случае трехмерной решетки Θ также пропорциональна $\sqrt{\alpha}$.

Если из рентгенографических данных найти Θ_p и его изменение при определенных воздействиях на кристалл (изменение химического состава, введение точечных или линейных дефектов и т. п.), то можно, казалось бы, судить о величине сил межатомного взаимодействия и о влиянии этих воздействий на величину этих сил. В ряде работ на основании изменения Θ_p , измеренной рентгенографически для твердых растворов, были сделаны заключения о характере и величине изменения сил межатомного взаимодействия в этих сплавах. Однако на примере упорядоченного сплава Cu_3Au (табл. II) было показано, что при упорядочении Θ_p падает, в то время как из простых энергетических соображений следует, что в упорядочивающихся сплавах величина сил межатомного взаимодействия должна возрастать при упорядочении. При сопоставлении Θ_p , измеренной рентгенографически, и Θ_y , измеренной из констант упругости, обнаружено несоответствие в изменении этих величин при изменении степени порядка в твердом растворе.

Вопрос о причинах этого несоответствия удобно разобрать на примере расчета фононного спектра решетки типа CsCl при $m_A = m_B$ и различных параметрах взаимодействия между парами атомов разного сорта, выполненного в работе [3]. Параметры взаимодействия пар типа AA , BB и AB обозначим соответственно α_{AA} , α_{BB} и α_{AB} .

Параметр α_{AB} учитывает взаимодействие ближайших соседей, которые в решетке CsCl всегда разного сорта. Параметры α_{AA} и α_{BB} характеризуют взаимодействия частиц, расстояния между которыми равны радиусу второй координационной сферы. Фононный спектр подсчитывается из уравнений движения (в приближении центральных сил и взаимодействия только в двух координационных сферах). Полученные спектры оказались зависящими от отношения параметров $\beta = \alpha_{AA}/\alpha_{AB}$ и $\gamma = \alpha_{BB}/\alpha_{AB}$. Если положить $\beta = \gamma$, то получим $\alpha_{AA} = \alpha_{BB}$, а так как массы m_A и m_B при расчете приняты равными, то решетка превращается в одноатомную.

Полученные спектры для различных значений β и γ изображены на рис. 29, а соответствующие значения $\Delta\langle u^2 \rangle$ — на кривых

рис. 30. (Аналогичный характер имеют кривые для теплоемкости c_v в функции параметров β и γ .) Для одноатомной решетки кривая $f(\omega)$ сравнительно близка к дебаевской параболе (рис. 29), но при переходе к двухатомной решетке спектр расслаивается на три группы. При этом заметно растет число частот для малых значений ω , которые дают заметный вклад при вычислении $\langle u^2 \rangle$,

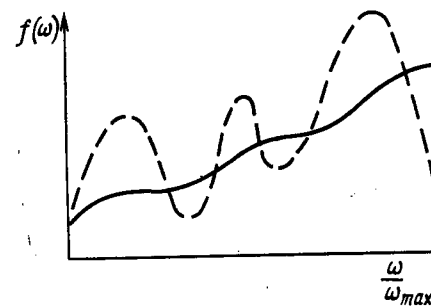


Рис. 29. Фононные спектры решетки типа CsCl , рассчитанные в [3], для различных значений β и γ : сплошная линия — $\beta = \gamma$; пунктир — $\beta \neq \gamma$

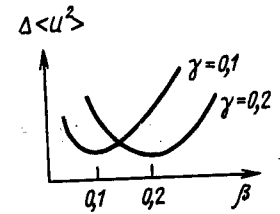


Рис. 30. Изменения среднеквадратичных смещений, рассчитанные в [3] для различных значений β и γ

так как в формуле (4.1.13) при вычислении $\langle u^2 \rangle$ функция $f(\omega)$ множится на функцию $\varphi(\omega) = \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\omega}$, быстро падающую с ростом ω .

Рассматривая зависимость $\Delta\langle u^2 \rangle$ от β , изображенную на рис. 30, мы видим, что $\Delta\langle u^2 \rangle$ проходит через минимум при $\beta = \gamma$ (когда решетка становится одноатомной) и возрастает для двухатомных решеток, даже при возрастании параметров взаимодействия. Такое возрастание $\Delta\langle u^2 \rangle$ соответствует понижению Θ_p , вычисленной по формуле Дебая — Валлера. Этим можно объяснить неожиданный результат понижения характеристической температуры в сплаве Cu_3Au при его упорядочении, или, точнее, повышение Θ_p при разупорядочении. Повышение Θ_p при разупорядочении связано с тем, что статистически неупорядоченный твердый раствор надо рассматривать как одноатомную решетку со средним значением параметров взаимодействия.

Кроме того, в случае отклонения фононного спектра от дебаевской параболы вычисление Θ из экспериментальных данных по формулам, выведенным в предположении отсутствия дисперсии ($f(\omega) \sim (\omega^2)$), приводит, как правило, к тому, что $\Theta_y > \Theta_t > \Theta_p$.

Для Ge и Si нейтронографически были измерены дисперсионные кривые и синтезирован фононный спектр. Величина M , вычисленная по формуле (4.1.13), в которую было введено истинное

* $\Delta\langle u^2 \rangle$ есть приращение $\langle u^2 \rangle$ при переходе от температуры T_1 к T_2 .

выражение для фононного спектра, дала прекрасное совпадение с опытом [1].

Таким образом, на этих примерах непосредственно было показано, что наблюдаемые отклонения для значений Θ , определенных разными методами, связано с отклонением истинного фонов спектра от дебаевского. Сопоставление значений Θ , полученных различными методами, позволяет судить о степени отклонения фонового спектра от дебаевской параболы.

Рентгенографические измерения $\langle u^2 \rangle$ интересны еще и потому, что величина $\langle u^2 \rangle$ должна существенно сказываться на коэффициентах диффузии.

§ 2. Тепловое диффузное рассеяние монокристаллами

Второй член уравнения (4.1.6) дает выражение для интенсивности теплового диффузного рассеяния (ТДР)

$$I_{\text{TDS}} = e^{-2M} \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} \frac{16\pi^2 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \langle u_m u_{m'} \rangle e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'})}. \quad (4.2.1)$$

Сумму в уравнении (4.2.1) можно вычислить, воспользовавшись выражением для u_n в форме (4.1.9) для нахождения среднего по времени значения величины $\langle u_m' u_{ms} \rangle$. Однако мы проведем рассмотрение менее формально и, как нам кажется, более наглядно.

Известно, что электронная плотность $\rho(x, y, z)$ в кристалле может быть разложена в ряд Фурье

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{v_a} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)}, \quad (4.2.2)$$

где v_a — объем элементарной ячейки, a, b, c — периоды решетки по осям x, y, z , F_{hkl} — структурная амплитуда для отражения с индексами hkl .

Из формулы (4.2.2) следует, что электронную плотность в кристалле можно рассматривать как сумму синусоидальных распределений (плоские застывшие волны плотностей ρ) электронных плотностей. F_{hkl}/v_a определяет амплитуду этих волн. Вектор обратной решетки \mathbf{H}_{hkl} перпендикулярен фронту замороженной волны электронной плотности с индексами hkl , а модуль его равен $|\mathbf{H}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$, где d_{hkl} — длина волны соответствующего распределения.

Рассмотрим теперь условия рассеяния рентгеновских лучей объектом, в котором электронная плотность распределена по синусоидальному закону, т. е. может быть описана с помощью лишь двух членов суммы (4.2.2). Систему координат в кристалле рас-

положим так, чтобы ось x была параллельна \mathbf{H} , т. е. перпендикулярна к отражающей плоскости, а оси y и z лежат в этой плоскости.

Тогда

$$\rho(x) = \frac{1}{v_a} F_{hkl} [e^{2\pi i x \frac{n}{d}} + e^{-2\pi i x \frac{n}{d}}] = \frac{2F_{hkl}}{v_a} \cos 2\pi x \frac{n}{d}. \quad (4.2.3)$$

Рассмотрим луч, падающий на изображенный нами объект под углом θ к поверхности фронта синусоидального распределения электронной плотности и рассчитаем амплитуду волны, рассеянной в направлении S_1 , удовлетворяющем условию отражения от плоскости, перпендикулярной оси x (рис. 31). Очевидно, амплитуда рассеянной волны

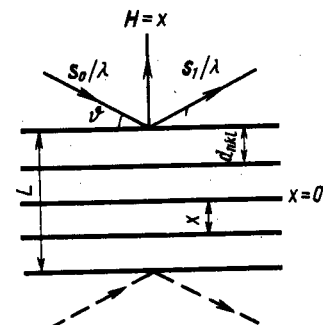


Рис. 31. К выводу формулы (4.2.4)

где A_e — амплитуда волны, рассеянной одним электроном, σ — площадь сечения первичного пучка отражающей плоскостью, L — размеры объекта в направлении оси x . Величина L много больше длины волны рентгеновского излучения ($L \gg \lambda$).

Лучи, отраженные от разных точек какой-либо плоскости, перпендикулярной к вектору $\mathbf{H} = (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0)/\lambda$, будут в фазе друг с другом. Поэтому амплитуда волны, рассеянной тонким слоем dx , параллельным такой плоскости, равна $A_{\text{ер}}(x) dx$. Волны, отраженные такими слоями, находящимися на расстоянии x друг от друга (один из которых считаем находящимся в начале координат (рис. 31)), будут иметь разность хода $2x \sin \vartheta$, а следовательно, разность фаз между ними будет $\frac{4\pi}{\lambda} x \sin \vartheta$.

Подставим вместо $\rho(x)$ его выражение из (4.2.3). Тогда

$$A = \frac{\sigma A_e}{v_a} F_{hkl} \int_{-L/2}^{L/2} \left(e^{2\pi i \left(\frac{n}{d} - \frac{2\sin\theta}{\lambda} \right) x} + e^{-2\pi i \left(\frac{n}{d} + \frac{2\sin\theta}{\lambda} \right) x} \right) dx =$$

$$= \frac{\sigma A_e}{v_a} F_{hkl} \left[\frac{\sin \pi \left(\frac{n}{d} - \frac{2\sin\theta}{\lambda} \right) L}{\pi \left(\frac{n}{d} - \frac{2\sin\theta}{\lambda} \right)} + \frac{\sin \pi \left(\frac{n}{d} + \frac{2\sin\theta}{\lambda} \right) L}{\pi \left(\frac{n}{d} + \frac{2\sin\theta}{\lambda} \right)} \right]. \quad (4.2.4)$$

Анализируя это уравнение, видим, что амплитуда рассеяния отлична от нуля только при условии обращения в нуль знаменателя функции $\frac{\sin x}{x}$. Это значит, что возникает рассеяние в направлениях, определяемых условием

$$\frac{n}{d} = \pm \frac{2 \sin \theta}{\lambda}. \quad (4.2.5)$$

Смысл условия $\frac{n}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ очевиден. Это есть формула Брэгга.

Условие $\frac{n}{d} = -\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ — то же самое, только в случае, когда векторы **S** и **H** антипараллельны, т. е. отражение происходит от обратной стороны плоскости (*hkl*) (на рис. 31 эти лучи изображены пунктиром).

Полученный результат означает, что каждый узел функций $I(\mathbf{S})$ в обратном пространстве рефлексов можно рассматривать как отражение от соответствующего синусоидального распределения электронной плотности. Поэтому можно выделить одно такое распределение, и оперируя только с ним, судить о виде интерференционной функции вблизи соответствующего узла обратной решетки. Переходя к другому узлу обратной решетки, нужно заменить выбранное синусоидальное распределение на другое, соответствующее этому новому узлу.

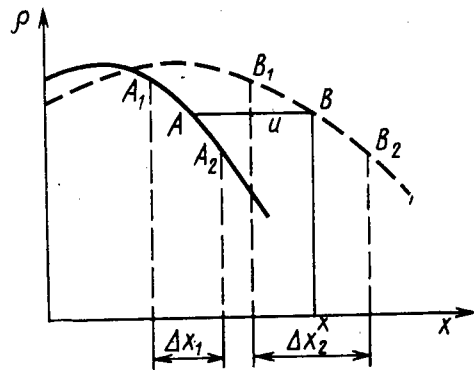


Рис. 32. Изменение электронной плотности вдоль нормали к фронту волны при прохождении упругой волны

электронной плотности дает дифракционный максимум лишь в направлении первичного пучка.

Рассмотрим, как изменится синусоидальное распределение, задаваемое уравнением (4.2.3), если в кристалле существуют упругие стоячие волны (тепловые колебания решеток). Разберем простейший случай, когда волновой вектор упругой волны \mathbf{K} ($|\mathbf{K}|=1/\Lambda$) параллелен (или антипараллелен) вектору **H**. Если волна с волновым вектором **K** — поперечная, то при тепловых колебаниях электроны вместе с атомами будут перемещаться, оставаясь все время в тех же плоскостях, перпендикулярных к вектору **H**, и за счет

тепловых колебаний разность хода рассеянных ими лучей не изменится и картина рассеяния остается прежней.

Наложение продольных колебаний приведет к изменению синусоидального распределения. На волну с волновым вектором n/d и амплитудой F_{hkl} наложится волна с волновым вектором $|\mathbf{K}|=1/\Lambda$ ($\Lambda > d$) и амплитудой, зависящей от амплитуды тепловых колебаний. Наложение двух колебаний вдоль одного направления приводит к модуляции колебаний.

Действительно, пусть на рис. 32 сплошной линией изображено значение электронной плотности $\rho(x)$ в невозмущенном распределении. Под действием тепловых колебаний электрон смещается вдоль оси *x*. Новое распределение (для фиксированного момента времени) изображено пунктиром. Значение электронной плотности в некоторой точке *x* будет изменено по сравнению с его значением в невозмущенном состоянии по двум причинам. Первая причина — результат перемещения в точку *B* зарядов из точки *A*, имеющей координату $x-u$, что приводит к изменению плотности по закону $\Delta \rho(x) = \frac{-\partial \rho(x)}{\partial x} u$, где *u* — смещение невозмущенно-

го электронного распределения за счет тепловых колебаний. Вторая причина заключается в том, что за счет различия длин волн $\frac{d}{n}$ и Λ суммарный заряд, располагавшийся в сечении Δx_1 , переместится в сечение $\Delta x_2 \neq \Delta x_1$. Очевидно, изменение электронной плотности за счет этой причины можно найти из соотношения

$$\rho_1 \Delta x_1 = \rho_2 \Delta x_2, \quad \text{где } \Delta x_2 = \Delta x_1 + \Delta u \quad (\Delta u = A_1 B_1 - A_2 B_2).$$

Тогда

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{\Delta x_1}{\Delta x_1 + \Delta u} = \rho_1 \left(1 - \frac{\Delta u}{\Delta x} \right).$$

Окончательное выражение для электронной плотности в точке *x* можно записать в виде

$$\rho(x) = \left(\rho_0(x) - u \frac{\partial \rho_0(x)}{\partial x} \right) \left(1 - \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \rho_0(x) - \frac{\partial}{\partial x} (\rho_0 u), \quad (4.2.6)$$

где $\rho_0(x)$ — электронная плотность, соответствовавшая невозмущенному состоянию. Так как смещения малы, членом $u \frac{\partial \rho_0}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x}$ пренебрегаем. Выражение для смещения *u* может быть записано в виде

$$u = u_0 \cos 2\pi Kx.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \rho_0 u &= \frac{2F_{hkl}}{v_u} u_0 \cos 2\pi Hx \cos 2\pi Kx = \\ &= \frac{F_{hkl}}{v_a} u_0 [\cos 2\pi (H + K, x) + \cos 2\pi (H - K, x)]. \end{aligned}$$

А полное выражение для нового значения электронной плотности запишется в виде

$$\rho(x) = \frac{2F_{hkl}}{v_a} \cos 2\pi Hx + \frac{F_{hkl} u_0 (H+K) 2\pi}{v_a} \sin 2\pi (H+K, x) + \frac{F_{hkl} u_0 (H-K) 2\pi}{v_a} \sin 2\pi (H-K, x). \quad (4.2.7)$$

Полученный результат показывает, что вместо одного синусоидального распределения возникают три распределения с параллельными (в рассматриваемом примере) фронтами волн, но с различными длинами волн: первое основное распределение характеризуется длиной волны d/n и амплитудой $2F_{hkl}/v_a$, два дополнительных — длинами волн $\frac{1}{(\frac{n}{d} + \frac{1}{\Lambda})}$ и $\frac{1}{(\frac{n}{d} - \frac{1}{\Lambda})}$ и амплитудами

$\frac{F_{hkl} u_0}{v_a} 2\pi (H+K)$ и $\frac{F_{hkl} u_0}{v_a} 2\pi (H-K)$. Если на эту систему падает рентгеновский луч, то получаются три интерференционных максимума*: один, удовлетворяющий условию $\frac{n}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, наименее сильный, называемый главным максимумом, и два максимума, удовлетворяющих условиям:

$$\frac{n}{d} + \frac{1}{\Lambda} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad \frac{n}{d} - \frac{1}{\Lambda} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}. \quad (4.2.8)$$

Эти дополнительные максимумы гораздо более слабые, чем основной.

Действительно, амплитуда рассеяния в лауэвском максимуме пропорциональна F_{hkl} , т. е. амплитуде синусоидального распределения. В выражении для амплитуды дополнительных максимумов появился сомножитель $(H \pm K) u_0 \pi$. Так как $K < H$, то можно положить, что амплитуда рассеяния для дополнительных максимумов пропорциональна $u_0 \pi n/d$. Так как u_0 значительно меньше d , то интенсивность дополнительных максимумов существенно меньше интенсивности основных.

В рассчитанном примере K было параллельно H . Следовательно, уравнение (4.2.8) можно удовлетворить при трех положениях кристалла: первое — когда сам узел обратной решетки попадает на сферу Эвальда (рис. 33, а); второе и третье — когда точки А (рис. 33, б) или В (рис. 33, в) попадают на сферу Эвальда. В одном случае отражение произойдет под углом θ_1 , большим брэгговского угла θ_0 , а в другом — под углом θ_2 , меньшим θ_0 .

* Мы рассматриваем здесь отражение лишь от одной стороны отражающей плоскости.

Соотношения (4.2.8) справедливы и в общем случае: их можно в векторной форме записать в виде

$$H \pm K = \frac{\bar{S}}{\lambda}. \quad (4.2.9)$$

Рассмотрим, что означает это условие в обратном пространстве. На рис. 34 изображены сфера распространения и два узла обратной решетки. Если узел hkl не попадает на сферу Эвальда, то на рентгенограмме не возникает селективного отражения от

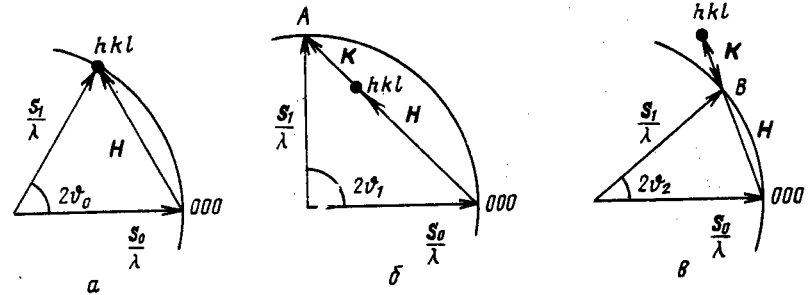


Рис. 33. Схемы, иллюстрирующие выполнение условий уравнения (4.2.8)

данной плоскости. Чтобы получить отражение, надо повернуть кристалл. Однако с учетом уравнений (4.2.9) условие возникновения интерференционного максимума соблюдается также при $H \pm K = S/\lambda$, т. е. если конец вектора K , отложенного из узла hkl , попадает на сферу распространения.

В кристалле существуют $3N$ упругих волн, отличающихся направлением и величиной вектора K . Каждая упругая волна создает вокруг каждого узла обратной решетки согласно (4.2.9) два дополнительных максимума на расстоянии $\pm K$ от него. Так как $\Lambda_{\min} = 2a$, то $|K|_{\max} = a^*/2$ (a^* — период обратной решетки). Таким образом, все эти дополнительные максимумы заполняют пространство вокруг узла обратной решетки в объеме одной элементарной ячейки обратной решетки, образуя вокруг него непрерывное облако. Каждая точка этого облака может проявиться на рентгенограмме, если попадает на сферу распространения.

Если рентгенограмма снимается на смешанном (белое и характеристическое) излучении и расположение кристалла соответствует, например, рис. 35, на рентгенограмме одновременно получим лауэвское пятно для какой-либо длины волны белого излуче-

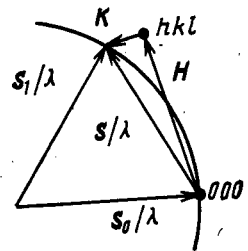


Рис. 34. Схема, иллюстрирующая выполнение уравнения (4.2.9)

ния и смещенное относительно него более широкое (диффузное) пятно от характеристического излучения. Сфера распространения, отмеченная сплошной линией, построена для λ характеристического. Пятно от точек $\mathbf{H} + \mathbf{K}$ получается диффузным, так как условию

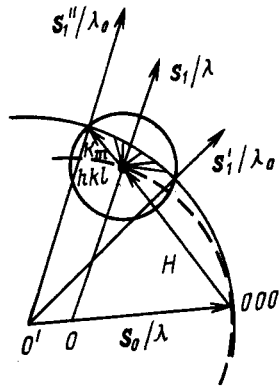


Рис. 35. Вокруг узла hkl проведена сфера радиуса $|\mathbf{K}_{\max}|$. Вклад в интенсивность диффузного пятна для характеристической длины волны λ_0 дадут все точки обратной решетки, лежащие на пересечении сферы радиуса $|\mathbf{K}_{\max}|$ и сферы Эвальда (веер векторов \mathbf{K}). Ширина диффузного пятна будет определяться углом между векторами \mathbf{s}'_i/λ_0 и \mathbf{s}_i/λ_0

$\mathbf{H} + \mathbf{K} = \mathbf{S}/\lambda$ удовлетворяет целая полоса точек (веер векторов \mathbf{K}). Благодаря тому, что диффузное рассеяние получается от характеристического излучения, яркость этих пятен может быть сделана вполне соизмеримой с яркостью лауэвских пятен (рис. 36).

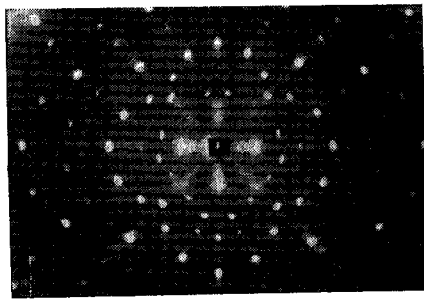


Рис. 36. Рентгенограмма, иллюстрирующая наличие тепловых диффузных максимумов

Мы рассмотрели геометрию картины теплового диффузного рассеяния (ТДР). Теперь перейдем к расчету его интенсивности. Это тепловое диффузное рассеяние называют однофононным. Интенсивность этого рассеяния описывается вторым членом формулы (4.1.6). Как было показано, амплитуда рассеяния в максимуме дифракционного пика $\mathbf{H} + \mathbf{K} = \mathbf{S}/\lambda$ отличается от амплитуды рассеяния в главном

максимуме ($\mathbf{H} = \mathbf{S}/\lambda$) множителем $\pi(\mathbf{H} + \mathbf{K})\mathbf{u}_0$ (для случая $\mathbf{u}_0 \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{K}$). Следовательно, интенсивность в центре диффузного максимума

$$I_j = 2\pi^2 F_{hkl}^2 (H + K)^2 u_0^2, \quad (4.2.10)$$

где I_j — интенсивность рассеяния одной элементарной ячейкой, отнесенная к интенсивности рассеяния одним электроном. Двойка появилась потому, что в каждую точку обратного пространства

попадает рассеяние от двух синусоидальных распределений $\pm \mathbf{K}$. Пренебрегая квантовым распределением энергии по частотам, т. е. полагая $T \gg \Theta$, можно записать

$$\frac{m u_0^2 \omega^2}{2} = m u_0^2 2\pi^2 \nu^2 = kT,$$

где k — постоянная Больцмана, а m — масса, содержащаяся в одной элементарной ячейке *. Откуда

$$u_0^2 = \frac{kT}{2\pi^2 \nu^2 m}. \quad (4.2.11)$$

Тогда для I_j получим

$$I_j = F_{hkl}^2 \frac{kT}{m} \frac{(S/\lambda)^2}{\nu^2} = F_{hkl}^2 \frac{kT}{m} \frac{(S/\lambda)^2}{K^2} \frac{1}{v^2}, \quad (4.2.12)$$

где v — скорость распространения упругой волны с волновым вектором \mathbf{K} .

Однако интенсивность рассеяния существенно зависит от взаимной ориентации векторов \mathbf{S}/λ и \mathbf{u}_0 . Если $\mathbf{H} \pm \mathbf{K}$ параллельны \mathbf{u}_0 , то справедлива формула (4.2.12). Если $\mathbf{H} \pm \mathbf{K}$ и \mathbf{u}_0 взаимно перпендикулярны, то интенсивность диффузного максимума равна нулю.

Разложив \mathbf{u}_0 на компоненты, параллельную и перпендикулярную $\mathbf{H} \pm \mathbf{K}$, легко видеть, что в общем случае интенсивность в максимуме пропорциональна $(\mathbf{H} + \mathbf{K}, \mathbf{u}_0)$. Каждому значению вектора \mathbf{K} в кристалле соответствуют три волны: две поперечные и одна продольная. Следовательно, в заданную точку обратного пространства вносит свой вклад каждая из этих трех волн. Отсюда выражение для полной интенсивности можно записать в виде

$$I_K = F_{hkl}^2 \frac{kT}{m} \frac{(S/\lambda)^2}{K^2} \sum_j \frac{\cos^2 \alpha_j}{v_{Kj}^2}, \quad (4.2.13)$$

где α_j — угол между вектором (\mathbf{S}/λ) и направлением колебаний атомов для волны с волновым вектором \mathbf{K} , а v_{Kj} — скорость распространения волны соответствующей поляризации.

Если рассеивающий объем содержит N элементарных ячеек объема v_a , а плотность кристалла ρ , то выражение для интенсивности рассеяния в этом случае можно записать в виде

$$I_K = F_{hkl}^2 \frac{kTN}{m} \frac{(S/\lambda)^2}{K^2} \sum_j \frac{\cos^2 \alpha_j}{v_{Kj}^2} = F_{hkl}^2 \frac{kTN}{v_a} \frac{(S/\lambda)^2}{K^2} \sum_j \frac{\cos^2 \alpha_j}{\rho v_{Kj}^2}. \quad (4.2.14)$$

* Это соотношение справедливо лишь для акустических колебаний решетки, когда ячейка колеблется как целое. Число степеней свободы, приходящихся на акустические колебания, равно $3N$, где N — число элементарных ячеек в кристалле.

Рассмотрение формул (4.2.13) и (4.2.14) показывает следующее.

1. Интенсивность диффузного рассеяния зависит от температуры по закону $T e^{-2B/T} = T e^{-2M}$, так как $F_{hkl} = F_{0hkl} e^{-M} = F_{0hkl} e^{-B/T}$. Следовательно, интенсивность рассеяния сначала должна расти с ростом температуры, а затем с некоторого значения температуры падать. Температура, при которой изменяется характер зависимости интенсивности рассеяния от температуры, называется темпе-

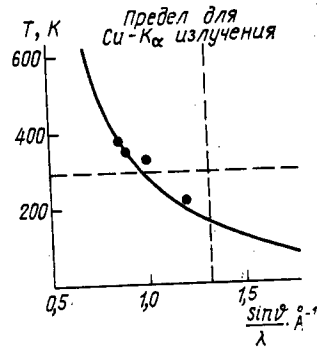


Рис. 37. Сплошная кривая — вычисленная теоретически температура инверсии для ИТДР, в функции $\sin \theta/\lambda$ для свинца ($\Theta = 78^\circ \text{K}$); точки — измеренные значения температуры, при которой ИТДР, при заданном $\sin \theta/\lambda$ максимально [4]

ратурой инверсии. Температура инверсии, очевидно, определяется соотношением $T = 1/2B$, т. е. для одного и того же кристалла разная для различных векторов рассеяния S/λ .

Соответствующие измерения были выполнены для ряда материалов и действительно обнаружена температура инверсии. Этот результат хорошо проиллюстрирован на рис. 37, где приведена теоретически вычисленная кривая $T_{\text{инв}} = \tilde{f}\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ и экспериментально определенные значения $T_{\text{инв}}$ для свинца.

Температура инверсии определялась по максимуму на кривой, дающей зависимость интенсивности ТДР от температуры при заданном значении S/λ и постоянной ориентировке кристалла. Учитывая, что в измеряемую интенсивность диффузного рассеяния дает свой вклад не только однофононное рассеяние, но и многофононное, согласие теории с опытом надо признать хорошим.

На рис. 38 приведены результаты измерений ТДР для гексамина [4], проведенные при двух температурах вблизи разных селективных максимумов, т. е. при существенно разных $|S/\lambda|$. Обращает на себя внимание то, что по мере возрастания S (возрастания N и индексов hkl) разница между интенсивностью ТДР, полученной при температурах 93 и 20°C , сначала уменьшается (с ростом S), а затем для S вблизи интерференционного максимума с индексами (800) интенсивность ТДР для температуры 20°C становится больше, чем интенсивности ТДР для температуры 93°C . При измерении теплового диффузного рассеяния на поликристал-

лах обнаружить температуру инверсии практически нельзя из-за наложения при фиксированном $|S/\lambda|$ рассеяния от разных узлов обратной решетки и влияния многофононного рассеяния [5].

2. Интенсивность теплового диффузного рассеяния растет при $T = \text{const}$ с ростом $\left|\frac{S}{\lambda}\right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$, поэтому ТДР лучше изучать вблизи дальних узлов обратной решетки. В принципе можно ожи-

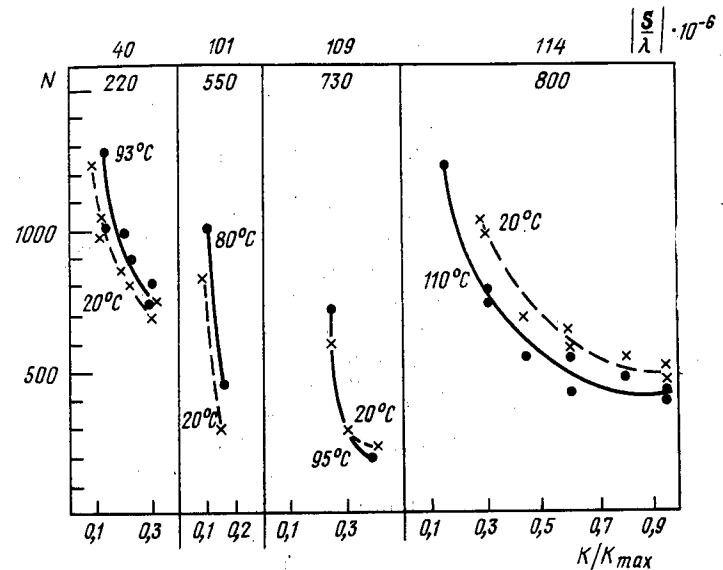


Рис. 38. Интенсивность (число N импульсов в минуту) теплового диффузного рассеяния вблизи различных узлов обратной решетки для гексамина: точки — результаты высокотемпературных измерений, крестики — результаты низкотемпературных измерений

дать появления точки инверсии и при возрастании вектора S , так как $I_{\text{ТДР}} \approx S^2 e^{-cs^2}$. Однако при реальных значениях c в этом случае надо работать с длинами волн порядка $0,1 \text{ \AA}$, которые в структурном анализе не используются.

3. Интенсивность диффузного рассеяния быстро падает с ростом $|K|$, так как в формуле (4.2.13) $|K|^2$ стоит в знаменателе. Если учесть, что от $|K|$ зависит скорость распространения волн v (дисперсия упругих волн), то это несколько уменьшает скорость убывания $I_{\text{ТДР}}$ с ростом $|K|$. Пример такой зависимости приведен на рис. 39 для кристалла KCl при измерении интенсивности рассеяния в направлении от узла $[511]$ к узлу $[500]$ в обратном пространстве. На рис. 40 изображены изодиффузные линии ТДР для кристалла βAuZn [6]. Хорошо видно, как возрастает рассеяние между изодиффузными линиями по мере удаления от узла $[1002]$.

Заметная интенсивность ТДР около запрещенного узла $[1003]$ ($F_{300}=0$) объясняется рассеянием на модуляции электронной плотности, вызванной оптическими колебаниями решетки. В этом случае формула для интенсивности рассеяния усложняется [7–9].

4. Интенсивность диффузного рассеяния зависит от упругих свойств кристалла. Это хорошо видно из сопоставления рисунков 41, а и 41, б. На рис. 41, а приведены изодиффузные линии полученные экспериментально для кристалла βCuZn , а на рис. 41, б — вычисленные по формуле (4.2.13) при подстановке в нее скоростей распространения акустических волн, которые легко вычислить для любого направления в кристалле, если известны его модули упругости.

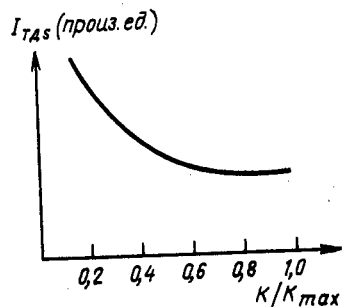


Рис. 39. Интенсивность теплового диффузного рассеяния в функции (K/K_{\max}) для KCl

Подбирая соответствующим образом точки обратного пространства, в которых измеряется интенсивность диффузного рассеяния, можно полностью исключить влияние продольной или поперечной волн. В этом случае из интенсивности рассеяния можно непосредственно определить ρv_l^2 или ρv_t^2 . Например, если $K \parallel H$ уравнение (4.2.13) переходит в уравнение (4.2.12), где v — скорость распространения продольной волны. Тогда, строя зависимость \mathcal{J} от $1/K^2$, мы должны получить прямую линию. Тангенс угла наклона этой прямой определяет значение v , т. е. скорость распространения упругих волн, длина волн которых велика. Для длинных волн когда $\Lambda \gg a$ (где a — период решетки), кристалл можно рассматривать как непрерывную среду (дисперсии нет), и из скорости распространения по различным направлениям в кристалле определять соответствующие константы упругости.

5. Используя результаты измерения интенсивности диффузного рассеяния, можно получить дисперсионные кривые, т. е. кривые зависимости $v=f(v)$ или $v=f(k)$ для различных направлений в кристалле.

Действительно, положение точки в обратном пространстве, т. е. длину волны Λ , определяет значение вектора K ; измерив значение интенсивности диффузного рассеяния в этой же точке, можно найти скорость распространения волн v , откуда из соотношения $\Lambda v = v$ найти v (надо только разумно выбрать точку, чтобы каждый раз в рассеянии участвовали или только продольные, или только поперечные колебания определенного направления). Таким образом, для всех длин волн можно определить соответствующие частоты колебаний и скорости их распространения. Сопоставляя экспериментально полученные кривые $v=f(k)$ с решением динами-

ческой матрицы для данного кристалла, можно найти параметры межатомного взаимодействия и затем синтезировать фононный спектр. Однако при построении дисперсионных кривых из измерений интенсивности диффузного рассеяния возникают трудности,

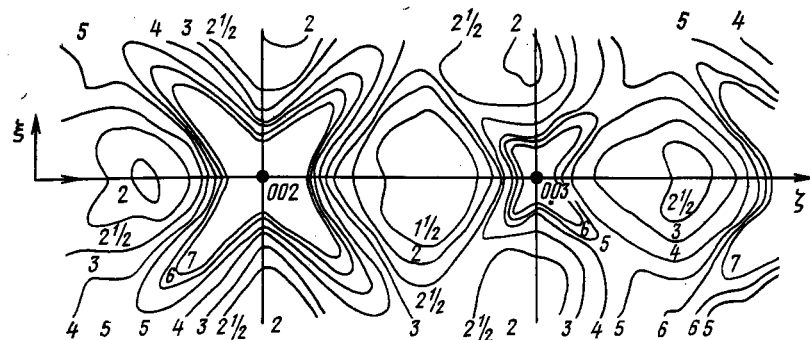


Рис. 40. Изодиффузные линии теплового диффузного рассеяния для кристалла $\beta\text{—AuZn}$

связанные с наличием так называемых двух- и трехфононных рассеяний, о которых пойдет речь несколько ниже.

Мы рассмотрели механизм возникновения дополнительных максимумов типа $H \pm K$ с чисто классической точки зрения. Те же

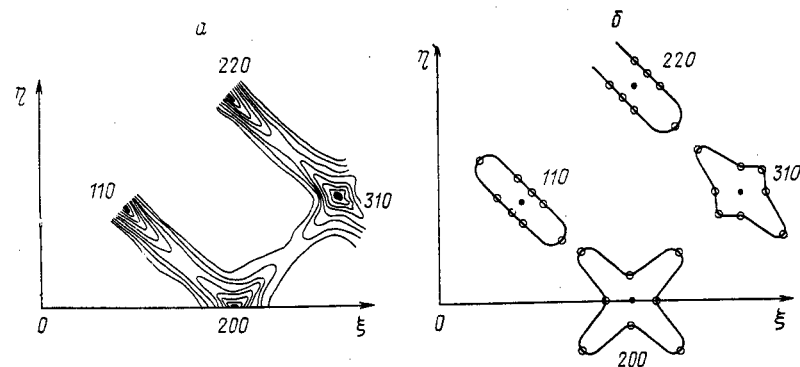


Рис. 41. а — экспериментальные изодиффузные линии для кристалла $\beta\text{—CuZn}$; б — теоретически рассчитанные по формуле (4.2.13) изодиффузные линии для того же кристалла

соотношения еще проще получить, воспользовавшись квантовыми представлениями.

Пусть в кристалле квант рентгеновского излучения испытывает соударение с электроном. При этом может быть поглощен или

испускает фонон и можно написать законы сохранения энергии и импульса

$$h\nu' - h\nu = \pm h\nu_{\phi}, \quad (4.2.15)$$

$$\frac{h\nu'}{c} - \frac{h\nu}{c} = \hbar H \pm \frac{h\nu_{\phi}}{v}. \quad (4.2.16)$$

Последнее уравнение вполне совпадает с полученным выражением (3.2.11)

$$\frac{s_1 - s_0}{\lambda} = H \pm K,$$

где K — волновой вектор фонона.

Из этого рассмотрения видно, что может произойти рассеяние с поглощением или излучением одновременно двух (или более) фононов. Направление рассеянного пучка в этом случае определяется уравнением

$$\frac{s_1 - s_0}{\lambda} = H \pm K_1 \pm K_2. \quad (4.2.17)$$

Однако вероятность такого события меньше, поэтому интенсивность излучения в направлении, определяемом формулой (4.2.17), также будет меньше.

Это излучение получило название двухфононного. Его можно получить при классическом рассмотрении вопроса, если в уравнении (4.1.6) оборвать ряд не на первом члене разложения, а на следующем или если рассмотреть рассеяние на синусоидальном распределении электронной плотности, модулированном воздействием одновременно двух упругих волн с волновыми векторами K_1 и K_2 .

При таком рассеянии должно наблюдаться изменение длины волны λ . Однако для рентгеновского излучения это изменение настолько мало, что обнаружить его экспериментально не удастся. Действительно, из уравнения (4.2.15) видно, что относительное изменение частоты рентгеновского излучения $\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_{\phi}}{\nu}$. Но частота тепловых колебаний решетки порядка $10^{12} \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$, в то время как ν для рентгеновского излучения $10^{18} \div 10^{19} \text{ с}^{-1}$, что дает

$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 10^{-6}$. Изменение импульса при этих же условиях, как видно из уравнения (4.2.16), велико, так как скорость распространения упругой волны $v \approx 10^5 \text{ см/с}$ гораздо меньше скорости света.

Все изложенные выше соображения об определении дисперсионных кривых кристаллов методами изучения распределения интенсивности теплового диффузного рассеяния рентгеновских лучей были перенесены в нейтронографию. Нейтронографические методы оказались более эффективными при проведении подобных исследований прежде всего потому, что для рентгенографических методов исключение двухфононного рассеяния представляет значительные трудности.

Дело в том, что в заданную точку A обратной решетки попадает интенсивность рассеяния, определяемая не только вектором $H+K$, но целым набором векторов: $H \pm K_1 \pm K_2$, для которых должно лишь соблюдаться условие $K_1 \pm K_2 = K$. В эту же точку могут попасть и концы векторов $H_1 \pm K_1 \pm K_2$ от соседних узлов обратной решетки. На векторы K_1 и K_2 по-прежнему накладывается только условие, что $|K| \leq |K_{\max}|$. В результате интенсивность двухфононного рассеяния может достигать даже 20%, а иногда и более, от однофононного.

Расчет для ряда случаев показывает, что в то время как интенсивность однофононного рассеяния падает с ростом $|K|$ как $1/|K|^2$, интенсивность для двухфононного рассеяния падает как $1/K$. Поэтому неточный учет двухфононного рассеяния не вносит существенных ошибок в определение интенсивности при малых величинах $|K|$, т. е. ошибки, вызванные многофононным рассеянием, малы при определении модулей упругости, однако они велики при больших $|K|$, что весьма существенно при построении дисперсионных кривых.

До последнего времени двухфононное рассеяние исключалось теоретически [10—12]. Величина его оценивалась путем расчета, основанного на определенной модели тепловых колебаний, например на модели линейной цепочки. Однако использование такой приближенной модели дает не очень точный результат для величины двухфононного рассеяния. В работе [13] предложен весьма перспективный экспериментальный метод исключения двухфононного рассеяния, основанный на том, что зависимости от температуры однофононного и двухфононного различны.

В нейтронографии вопрос об исключении двухфононного рассеяния не представляет трудностей. Энергия медленных нейтронов соизмерима с энергией фонона, поэтому изменение энергии по уравнению (4.2.15) существенно. Это позволяет определять частоту фонона не по интенсивности рассеянного излучения в заданной точке обратного пространства, определяемой условием $H+K=S/\lambda$, а по энергии нейтронов, рассеянных в этом направлении (по уравнению (4.2.15)). При однофононном рассеянии все нейтроны, рассеянные по одному направлению, обладают одной и той же энергией. За счет двухфононного рассеяния в этом направлении будут рассеяны нейтроны разных энергий. Определяя энергетический спектр нейтронов, рассеянных в заданном направлении, легко выделить энергию, соответствующую однофононному рассеянию, а следовательно, определить частоту ν_{ϕ} , соответствующую заданному $|K|=1/\lambda$, т. е. построить дисперсионные кривые.

Все приведенные выше формулы позволяют вычислить ряд параметров кристалла, если известна интенсивность теплового диффузного рассеяния в заданной точке обратной решетки. Схема экспериментальной установки, позволяющей осуществить эти измерения, изложена в § 4 гл. 5.

§ 3. Тепловое диффузное рассеяние для поликристаллических образцов

Определение коэффициентов упругости, скоростей распространения упругих волн, дисперсионных кривых по интенсивности диффузного рассеяния всегда выполняется путем измерения этой интенсивности на монокристаллах. Однако во многих случаях необходимо измерить или вычислить интенсивность теплового диффузного рассеяния для поликристаллических образцов. Так, данные по интенсивности теплового диффузного рассеяния для поликристаллов позволяют определять характеристическую температуру для сплавов, точнее — показатель степени теплового множителя [14]. При изучении ближнего порядка в поликристаллах методами диффузного рассеяния рентгеновских лучей необходимо учесть вклад теплового диффузного рассеяния (см. гл. 5, § 4) и т. п. В настоящем параграфе мы получим выражение для интенсивности теплового диффузного рассеяния для поликристаллических образцов.

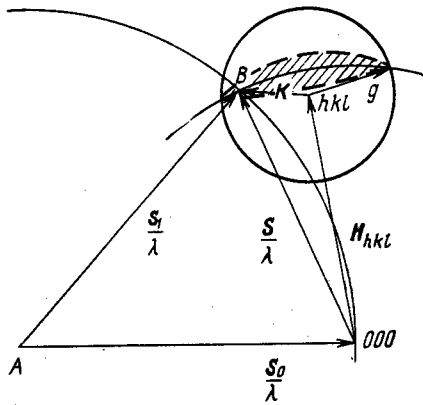


Рис. 42. К выводу формулы интенсивности теплового диффузного рассеяния поликристаллами

Уравнение (4.2.14) описывает интенсивность теплового диффузного рассеяния для монокристалла при достаточно высоких температурах ($T > \Theta$). Воспользуемся этим же уравнением, но прежде представим его в несколько ином виде. Предположим, что скорости распространения продольной и поперечной упругих волн одинаковы и решетка кубическая, одноатомная и примитивная. Тогда

$$M = \frac{6\hbar^2}{mk\Theta^2} T \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}, \quad F = f_0 e^{-M} \quad \text{и} \quad v = \frac{v_{\max}}{|K_{\max}|} = \frac{k\Theta}{\hbar |K_{\max}|}.$$

$\sum_{j=1}^3 \cos^2 \alpha_j = 1$, так как для данной упругой волны $\cos \alpha_j$ можно рассматривать как направляющие косинусы вектора \mathbf{S} в прямоугольной системе координат, образуемой единичными векторами одной продольной и двух поперечных компонент амплитуды упругой волны. Уравнение (4.2.14) можно теперь представить в форме

$$I = N f_0^2 e^{-2M} 2M \frac{|K_{\max}|^2}{3 |K|^2}. \quad (4.3.1)$$

Это уравнение применимо и к гранецентрированным и к объемноцентрированным решеткам, которые могут быть сведены к при-

митивным, но тогда вместо атомного множителя f_0 в формуле нужно брать структурный множитель F_0 .

Распределение интенсивности для поликристаллического образца в обратном пространстве можно представить как картину, получающуюся при вращении монокристалла относительно трех взаимно перпендикулярных осей*. На рис. 42 изображен один из углов обратной решетки hkl с диффузным облаком интенсивности вокруг него и сфера отражения, причем нас интересует интенсивность излучения, рассеянная в направлении \mathbf{s}_1/λ . При вращении все точки обратной решетки, находящиеся на расстоянии $|\mathbf{S}/\lambda|$ от ее начала координат, проходят через точку B на сфере Эвальда, не дают отражение вдоль направления \mathbf{s}_1/λ лишь те точки обратной решетки, для которых интенсивность рассеяния отлична от нуля, т. е. отражение дают лишь точки, лежащие в сечении диффузного облака сферой Эвальда. Это сечение облака диффузного рассеяния сферой Эвальда изображено на рис. 42 заштрихованной областью.

При проведении расчетов для поликристаллических образцов предполагают, что диффузное облако имеет форму шара радиуса g , объем которого равен объему первой зоны Бриллюэна. Так, для кубической примитивной решетки $g = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{a}$, где a — постоянная решетки.

Переход к поликристаллу сводится к определению среднего значения интенсивности диффузного рассеяния на сфере радиуса $|\mathbf{S}/\lambda|$ [15]. Следовательно, нужно найти вклад в интенсивность от всех точек заштрихованной области и поделить это выражение на площадь сферы радиуса S/λ , т. е. на $4\pi S^2/\lambda^2$. При фиксированном K (или угле γ между векторами \mathbf{S}/λ и \mathbf{H}) вклад в интенсивность в точке B будут давать точки, лежащие на круговом поясе радиуса $2\pi \frac{S}{\lambda} \sin \gamma$ и ширины $\frac{S d\gamma}{\lambda}$ (поворот обратной решетки вокруг вектора \mathbf{H}). Поворот вектора \mathbf{H}_{hkl} вокруг оси, перпендикулярной к чертежу в точке 000 , учитывает вклад в интенсивность от колец разного радиуса. Этот угол поворота будет изменяться от нуля до γ_{\max} , величина которого определяется из соотношения

$$g^2 = \frac{S^2}{\lambda^2} + H^2 - 2H \frac{S}{\lambda} \cos \gamma_{\max}.$$

Среднее значение интенсивности на сфере радиуса $|\mathbf{S}/\lambda|$ за счет вклада диффузного облака одного узла hkl определяется как

$$I = e^{-2M} N f_0^2 2M \frac{g^2}{3} \frac{2\pi S^2 \lambda^2}{4\pi S^2 \lambda^2} \int_0^{\gamma_{\max}} \frac{\sin \gamma d\gamma}{|K|^2} =$$

* В случае реально вращающегося кристалла отдельные точки обратной решетки дают отражения в разные моменты времени; в случае поликристалла разные кристаллики дают отражение, соответствующее разным точкам обратной решетки.

$$= N f_0^2 e^{-2M} 2M \frac{g^2}{6} \int_0^{\max} \frac{\sin \gamma d\gamma}{\frac{S^2}{\lambda^2} + H^2 - 2H \frac{S}{\lambda} \cos \gamma} =$$

$$= N f_0^2 e^{-2M} 2M \frac{g^2}{6} \frac{\lambda}{SH} \ln \left| \frac{g}{\frac{S}{\lambda} - H} \right|.$$

Для получения окончательного результата необходимо учесть, что вклад в среднее значение интенсивности по сфере данного ра-

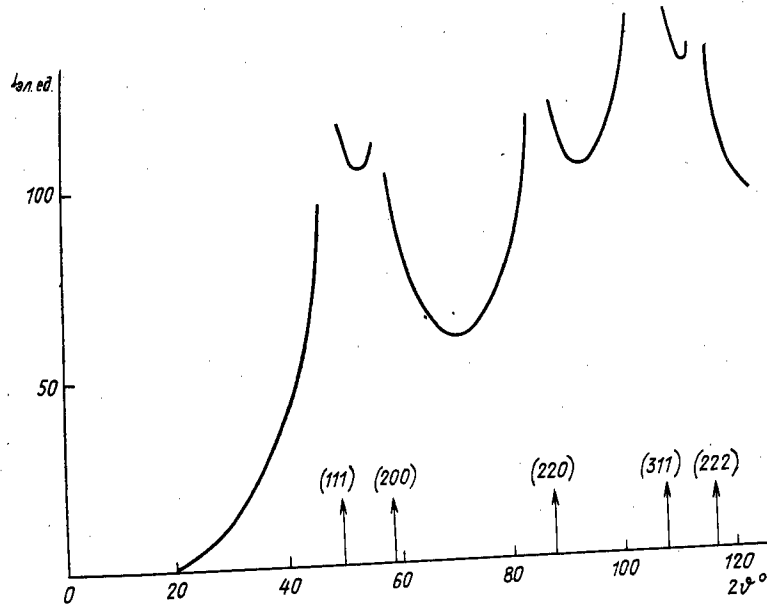


Рис. 43. Кривая теплового диффузного рассеяния для меди, рассчитанная по формуле (4.3.3)

диуса $|S/\lambda|$ вносят не только все узлы для данного вектора H_{hkl} (число таких узлов определяется фактором повторяемости P_{hkl}), но и диффузные облака других узлов $h_1 k_1 l_1$, $h_2 k_2 l_2$ и т. д., для которых выполняется условие $\left| \frac{S}{\lambda} - H \right| < g$.

Тогда выражение для интенсивности теплового диффузного рассеяния для поликристаллического образца получим в виде

$$I = N f_0^2 e^{-2M} 2M \frac{g^2}{6} \frac{\lambda}{S} \sum_{hkl} \frac{P_{hkl}}{H_{hkl}} \ln \left| \frac{g}{\frac{S}{\lambda} - H_{hkl}} \right|. \quad (4.3.2)$$

Более точной для поликристаллов является формула, которую мы приведем без вывода [16]

$$I = N f_0^2 \{1 - e^{-2M} [(1 + M)^2 - C(2M + M^2)]\}, \quad (4.3.3)$$

где

$$C = \frac{g^2}{6 \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}} \cdot \frac{\lambda}{S} \sum_{hkl} \frac{P_{hkl}}{H_{hkl}} \ln \frac{\text{Sh} \frac{x}{2}}{\text{Sh} \left(\frac{x}{2} \frac{|S/\lambda - H_{hkl}|}{g} \right)}.$$

Формула (4.3.3) выведена для любых температур, так как автор использовал квантовомеханическое выражение для энергии осциллятора, и, кроме того, в формуле учтено многофононное рассеяние. В остальном используются те же приближения, которые использовались при выводе формулы (4.3.2). На рис. 43 приведена кривая интенсивности теплового диффузного рассеяния в функции угла 2θ для поликристаллического образца меди при температуре $T=293$ К, рассчитанная согласно (4.3.3). Стрелками на рисунке отмечены положения дебаевских линий.

Глава пятая

РАССЕЯНИЕ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ

§ 1. Рассеяние упорядоченными твердыми растворами (случай дальнего порядка)

Во многих сплавах при стехиометрических составах компонент наблюдается установление так называемого дальнего порядка. При этом атомы сорта A и B располагаются по определенному закону, занимая строго определенные узлы решетки. На рис. 44, a схематически приведено расположение атомов в неупорядоченном твердом растворе, а на рис. 44, b — упорядоченном.

В большинстве случаев, однако, осуществляется промежуточное состояние (частичное упорядочение), при котором атомы сорта A лишь преимущественно занимают узлы одного типа, а атомы сорта B — второго типа.

Рассмотрим конкретные примеры сверхструктур. Например, сверхструктура в объемноцентрированной решетке сплава $\text{Fe}-\text{Al}$ (50 ат. % Al). В элементарной ячейке содержится два атома. При идеальном порядке узлы $[1000]$ заняты атомами сорта A (Fe), а узлы $\left[\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \right]$ — атомами сорта B (Al).

В случае чистого металла структурная амплитуда запишется в виде

$$F = f \sum_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} = f(1 + e^{\pi i(h+k+l)}).$$

При $h+k+l=2n$ $F=2f$; при $h+k+l=2n+1$ $F=0$.

В случае кристалла состава AB (сплав $Fe-Al$, содержащий 50 ат. % Al) атомный множитель, характеризующий амплитуду рассеяния атомами, сидящими в узле типа I (например, $[1000]$), равен среднему значению из атомных множителей f_A и f_B атомов, занимающих это положение. Это относится к атомному множителю атомов, находящихся в узлах типа II (узел $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$).

В случае полностью беспорядочного твердого раствора, очевидно, что $f_I = f_{II}$. Поэтому, если не учитывать изменения периода решетки при образовании твердого раствора, число и расположение интерференционных максимумов не изменится при образовании из чистого металла полностью неупорядоченного твердого раствора.

Однако если возникает частичный порядок, такой, что в положение I $[1000]$ будут преимущественно попадать атомы сорта A , а в положение II $([\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}])$ — атомы сорта B , то f_I уже не будет равно f_{II} . При полностью упорядоченном распределении атомов по узлам решетки структурная амплитуда

$$F = f_A + f_B e^{i\pi(h+k+l)}. \quad (5.1.1)$$

Величина $F = f_A + f_B$ при $h+k+l=2n$. Это условие определяет так называемые структурные максимумы: их положение и интенсивность совпадают с положением и интенсивностью максимумов в беспорядочном твердом растворе (если размеры атомов сортов A и B одинаковы). Но $F = f_A - f_B$ при $h+k+l=2n+1$. Это условие определяет сверхструктурные максимумы; таких линий вообще нет в неупорядоченном твердом растворе. Их интенсивность пропорциональна квадрату разности атомных факторов Fe и Al , т. е. $(f_{Fe} - f_{Al})^2$.

Рис. 44. Схема возможных расположений атомов в двухкомпонентном твердом растворе: a — неупорядоченный твердый раствор; b — упорядоченный твердый раствор; крестики и кружочки обозначают атомы разного сорта

Рис. 44. Схема возможных расположений атомов в двухкомпонентном твердом растворе: a — неупорядоченный твердый раствор; b — упорядоченный твердый раствор; крестики и кружочки обозначают атомы разного сорта

Рассмотрим также сверхструктуры в сплавах $Cu-Au$, образующиеся на основе кубической гранецентрированной решетки. В элементарной ячейке содержится 4 атома; их координаты 000 и

$$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}.$$

При составе $CuAu$ (50 ат. % Au) атомы Au располагаются, например, в узлах $[1000]$ и $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, а атомы Cu — в узлах $[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ и $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$. Атомы Cu и Au располагаются слоями, и решетка превращается в тетрагональную с $c/a < 1$. При этом, конечно, должны появиться дополнительные линии на рентгенограмме.

При составе Cu_3Au (25 ат. % Au) положение атомов Au — 000, а координаты атомов Cu — $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$. В этом случае структурная амплитуда

$$F = f_{Au} + f_{Cu} (e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(l+h)}).$$

При hkl одинаковой четности $F = f_{Au} + 3f_{Cu}$ (структурные отражения), при hkl разной четности $F = f_{Au} - f_{Cu}$, т. е. появляются дополнительные отражения, ранее запрещенные законами погасания. Их интенсивность пропорциональна квадрату разности атомных множителей:

$$\mathcal{I} \approx (f_{Au} - f_{Cu})^2.$$

Почему отражения, возникающие в случае твердого раствора при упорядоченном расположении атомов, называются сверхструктурными? Представим себе примитивную решетку с одним узлом в элементарной ячейке. Расположить атомы двух сортов упорядоченно в пределах одной ячейки в этом случае нельзя, и приходится использовать несколько ячеек. При этом возникает необходимость удвоить или даже утроить период решетки, а на рентгенограмме появятся линии с большим значением межплоскостного расстояния, чем в исходной решетке. Отсюда название — сверхструктура. Металлы обычно не кристаллизуются в решетках с примитивной ячейкой, но при упорядочении часто и для металлов приходится встречаться с увеличением размера элементарной ячейки. Например, для сплава $CuAu$ известно, что при определенных температурах возникают ячейки с 10-кратным периодом в одном из направлений по сравнению с периодом решетки чистой меди или чистого золота. При упорядочении твердого раствора $Fe-Al$ при составах 25 ат. % Al и меньше период решетки удваивается, так как в обычной объемноцентрированной решетке 2 атома, и 4 атома (3 атома Fe и 1 атом Al) в ней разместиться не могут. В настоящее время известно большое число упорядоченных структур с увеличенной в одном или двух направлениях элементарной ячейкой. Например,

Ag_3M имеет ячейку, увеличенную по одной из осей в четыре раза. Обзор таких длиннопериодных структур можно найти в [1, 13].

Итак, на рентгенограмме твердого раствора с хаотическим расположением атомов по узлам решетки появляются только те линии, которые наблюдаются для этой структуры и в случае, если она состоит из атомов одного сорта.

При возникновении упорядочения в расположении атомов на дебаеграмме (или на любой другой рентгенограмме) появляются дополнительные отражения. Эти максимумы интерференционной функции попадают в ранее запрещенные структурным множителем узлы обратной решетки (см., например, Cu_3Au , FeAl) или в узлы, возникающие благодаря удвоению периода решетки. Их интенсивность слабее интенсивности основных максимумов, и для бинарных твердых растворов пропорциональна квадрату разности атомных факторов компонент сплава: $(f_A - f_B)^2$. Так что

$$\frac{\mathcal{I}_{\text{св}}}{\mathcal{I}} = \mathcal{K}(\theta) \frac{(f_A - f_B)^2}{(f_A + 3f_B)^2} \text{ для состава } AB_3 \text{ в гранецентрированной решетке (Cu}_3\text{Au);}$$

$$\frac{\mathcal{I}_{\text{св}}}{\mathcal{I}} = \mathcal{K}(\theta) \frac{(f_A - f_B)^2}{(f_A + f_B)^2} \text{ для состава } AB \text{ в объемноцентрированной решетке (FeAl).}$$

В этих выражениях \mathcal{K} зависит от θ , так как это есть отношение множителей Лоренца, поляризации и поглощения для двух отражений (структурного \mathcal{I} и сверхструктурного $\mathcal{I}_{\text{св}}$), имеющих разные индексы, а следовательно, и разные углы брэгговского отражения θ_1 и θ_2 .

Теперь рассмотрим вопрос об интенсивности сверхструктурных линий, если в сплаве существует не полный, а частичный дальний порядок.

Рассмотрим для простоты сначала случай сплава стехиометрического состава. Это означает, что если решетку можно разбить на две подрешетки из N и M узлов в каждой, то состав сплава удовлетворяет условию: $M:N = c_A:c_B$, где c_A и c_B — атомные концентрации компонент A и B . Например, для сплава FeAl $M=N$, для сплава AuCu_3 $3M=N$.

Введем понятие вероятности нахождения атомов сорта A и B в узлах подрешетки типа I и II. Обозначим буквой p вероятность встретить атом A в подрешетке I и будем считать это расположение для атома A правильным, очевидно, $p = n/M$, где n — число атомов сорта A , попавших в положение I. Тогда вероятность встретить атом сорта A в положении II (неправильном) будет

$$q = \frac{M-n}{N} = \frac{M-n}{M \frac{c_B}{c_A}} = (1-p) \frac{c_A}{c_B}.$$

Очевидно, вероятность встретить в положении I атом B тогда равна $1-p$, а вероятность встретить атом B в положении II равна

$1-q$, так как какой-либо из атомов A или B в положении I (а также в положении II) непременно появится. Значения всех этих вероятностей приведены в табл. III.

Таблица III

Тип узла	Атом сорта A	Атом сорта B
I	p	$1-p$
II	$q = (1-p) \frac{c_A}{c_B}$	$1-q = 1 - (1-p) \frac{c_A}{c_B}$

Определим степень дальнего порядка как

$$\mathcal{S} = p - q, \quad (5.1.2)$$

т. е. как разность вероятностей встретить атом заданного сорта в правильном и неправильном положении. Очевидно,

$$\mathcal{S} = p - (1-p) \frac{c_A}{c_B} = \frac{p - c_A}{1 - c_A} \quad (5.1.3)$$

и, если $c_A/c_B = 1$, то $\mathcal{S} = 2p - 1$; если $c_A/c_B = 1/3$, то $\mathcal{S} = (4p - 1)/3$. Легко видеть, что при полном беспорядке $\mathcal{S} = 0$, а при полном порядке $\mathcal{S} = 1$. В прочих случаях $0 < \mathcal{S} < 1$. Действительно, при полном беспорядке $p = c_A$ и $\mathcal{S} = 0$, а при полном порядке $p = 1$ и $\mathcal{S} = 1$.

Подсчитаем интенсивность сверхструктурных и структурных отражений при степени порядка \mathcal{S} . В положении I встречаются как атомы сорта A с атомным фактором f_A , так и атомы сорта B с атомным фактором f_B . Очевидно, среднее значение атомного фактора для узла любого типа получится, если подсчитать среднее значение f из f_A и f_B с учетом того, что в любой из подрешеток встречаются как атомы A , так и атомы B .

Очевидно, атомный фактор узла типа I будет равен

$$f_I = pf_A + (1-p)f_B, \quad (5.1.4)$$

а узла типа II

$$f_{II} = qf_A + (1-q)f_B = (1-p) \frac{c_A}{c_B} f_A + \left[1 - (1-p) \frac{c_A}{c_B} \right] f_B. \quad (5.1.5)$$

Структурную амплитуду для любого отражения частично (или полностью) упорядоченного твердого раствора, состоящего из двух компонент, можно записать в виде

$$F = f_I \sum_k e^{2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_k)} + f_{II} \sum_l e^{2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_l)}, \quad (5.1.6)$$

где \mathbf{r}_k — радиус-вектор, определяющий положение узлов в позиции I, а \mathbf{r}_l — узлов в позиции II.

В рассмотренных нами выше примерах структурная амплитуда сверхструктурных максимумов пропорциональна разности атомных факторов атомов, сидящих в узлах типа I и II.

Используя уравнения (5.1.2), (5.1.4) и (5.1.5), получим:

$$F_{св} = f_I - f_{II} = pf_A + (1-p)f_B - qf_A - (1-q)f_B = (f_A - f_B) \mathcal{S}, \quad (5.1.7)$$

откуда

$$\frac{\mathcal{J}_{св}}{\mathcal{J}} = \mathcal{K}(\vartheta) \frac{(f_A - f_B)^2}{F^2} \mathcal{S}^2. \quad (5.1.8)$$

При $\mathcal{S} \rightarrow 0$ $\mathcal{J}_{св} \rightarrow 0$; при $\mathcal{S} \rightarrow 1$ $\mathcal{J}_{св} \rightarrow (f_A - f_B)^2 LPA n^2$, где P — множитель поляризации, L — фактор Лорентца и A — фактор поглощения, о коэффициенте n^2 будет сказано ниже.

Структурные амплитуды основных (структурных) максимумов также легко подсчитать, подставляя f_I и f_{II} из (5.1.4) и (5.1.5) в выражение (5.1.6). Для простых случаев, разобранных выше, когда $e^{+2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$ для всех позиций обращается в единицу*, выражение для структурной амплитуды можно представить в виде

$$\begin{aligned} F &= nf_I + mf_{II} = Kc_A[pf_A + (1-p)f_B] + \\ &+ Kc_B\left\{(1-p)\frac{c_A}{c_B}f_A + \left[1 - (1-p)\frac{c_A}{c_B}\right]f_B\right\} = \\ &= Kc_A[p + (1-p)]f_A + K[(1-p)c_A + c_B - (1-p)c_A]f_B = \\ &= K(c_A f_A + c_B f_B), \end{aligned} \quad (5.1.9)$$

где K — число атомов в элементарной ячейке, n — число узлов типа I, а m — число узлов типа II в элементарной ячейке. Например, для сплава Cu_3Au

$$F = 4(c_{Cu}f_{Cu} + c_{Au}f_{Au}) = 3f_{Cu} + f_{Au},$$

так как $c_{Cu} = 3/4$; $c_{Au} = 1/4$.

Таким образом, измерив интенсивность сверхструктурных и структурных линий, можно определить степень дальнего порядка \mathcal{S}^2 , воспользовавшись формулой (5.1.8).

Выражение (5.1.8), базирующееся на выражении (5.1.7), получено нами при рассмотрении частных примеров. Однако оно имеет более общее значение. Действительно, сверхструктурная линия по определению полностью отсутствует на рентгенограмме образца, состоящего из одного сорта атомов. Это означает, что все позиции атомов базиса структуры можно разбить на пары так, что рассеянные каждой парой в направлении запрещенных максимумов лучи гасят друг друга. Фазы колебаний для двух атомов каждой такой пары отличаются на π . Чтобы в запрещен-

* Такие отражения часто называют полными.

ном направлении появился максимум интерференции, необходимо, чтобы амплитуды рассеяния атомами пары оказались разными по величине, а тогда результирующая структурная амплитуда такой пары будет пропорциональна $(f_A - f_B)$ в соответствии с соотношением (5.1.7).

Для более сложных структур необходимо рассмотреть, какое число пар в структуре дает свою составляющую в направлении сверхструктурного рефлекса, число таких пар и есть множитель n , о котором говорилось выше.

Рассмотрим, например, сверхструктуру сплава $Cu-Au$ для состава 50 ат. % Au . Пусть сплав полностью упорядочен, т. е. $\mathcal{S} = 1$ (возможное расположение атомов уже было приведено выше). В этом случае

$$F = f_{Au}(1 + e^{\pi i(h+k)}) + f_{Cu}(e^{i\pi(h+1)} + e^{i\pi(k+1)}).$$

Если h, k, l одинаковой четности, то $F = 2(f_{Au} + f_{Cu}) = 4(c_{Au}f_{Au} + c_{Cu}f_{Cu})$ в соответствии с (5.1.9). Сверхструктурный рефлекс появится, если h и k одинаковой четности, а четность l не совпадает с четностью h и k . Тогда

$$F_{св} = 2(f_{Cu} - f_{Au}).$$

Двойка в этом выражении для $F_{св}$ появилась, так как элементарная ячейка содержит четыре атома, т. е. две пары; каждая из этих пар в одноатомной решетке дает результирующую амплитуду, равную нулю.

Таким образом, всегда заранее можно утверждать, что интенсивность сверхструктурных отражений пропорциональна $(f_A - f_B)^2$ и \mathcal{S}^2 , но коэффициент пропорциональности следует найти из соотношения (5.1.6).

Рассмотрим, какие общие соображения можно высказать о влиянии упорядочения на интенсивность основных структурных отражений. Для рассмотренных ранее примеров F вообще не зависит от степени дальнего порядка \mathcal{S} (см. (5.1.9)). Единственное изменение в интенсивности структурных отражений при образовании твердого раствора заключается в том, что атомный множитель одноатомной решетки надо заменить на среднее значение из атомных множителей обеих компонент

$$\langle f \rangle = c_A f_A + c_B f_B. \quad (5.1.10)$$

Сформулированное выше условие (5.1.9) оказывается справедливым не только для частных рассмотренных нами структур, а почти во всех случаях сверхструктур металлических твердых растворов. Действительно, для всех отражений, для которых структурная амплитуда может быть записана просто как Nf (N — число атомов в элементарной ячейке), волны рассеянные различными атомами, находятся в фазе. В этом случае амплитуда рассеяния кристаллом равна просто арифметической сумме амплитуд рас-

сеяния атомами, и значит можно перетасовать атомы разного сорта как угодно по узлам решетки, и это не изменит интенсивность рассеянной волны. Так получается всегда, когда все члены $e^{2\pi i(hr)}$ в структурном факторе по отдельности равны единице. В металлах, кристаллизующихся в кубической системе (за редкими исключениями, например Si и Ge), имеем дело именно с этим случаем, и поэтому интенсивность структурных отражений не зависит от степени порядка.

На рентгенограммах Si и Ge или металлов, кристаллизующихся в гексагональной системе, появляются отражения с разными значениями F/f . Так, для отражений с $l=2n$ и $h+2k=3n$ в случае гексагональной плотной упаковки $F=2f$, т. е. в соответствующих направлениях волны, рассеянные всеми атомами, совпадают по фазе. При $l=2n$ и $h+2k=3n\pm 1$ $F=f$. При $l=2n+1$ и $h+2k=3n\pm 1$ $F=f\sqrt{3}$. При $l=2n+1$ и $h+2k=3n$ $F=0$.

Очевидно, при возникновении упорядочения в сплаве состава АВ сверхструктурное отражение получится именно в запрещенном месте рентгенограммы ($l=2n+1$ и $h+2k=3n$). Структурная амплитуда этого отражения равна $(f_A - f_B)\mathcal{S}$.

Структурная амплитуда самых сильных рефлексов (при $l=2n$ и $h+2k=3n$) не изменится и останется равной $(f_A + f_B)$, а структурная амплитуда отражений двух других типов примет значение

а) при $l=2n$ и $h+2k=3n+1$

$$F^2 = \left(\frac{f_A + f_B}{2}\right)^2 + \mathcal{S}^2 (f_A - f_B)^2 \frac{3}{4} = F_{\mathcal{S}=0}^2 + (f_A - f_B)^2 \frac{3}{4} \mathcal{S}^2,$$

б) при $l=2n+1$ и $h+2k=3n+1$

$$F^2 = \frac{3}{4} (f_A + f_B)^2 + \frac{1}{4} \mathcal{S}^2 (f_A - f_B)^2 = F_{\mathcal{S}=0}^2 + (f_A - f_B)^2 \frac{1}{4} \mathcal{S}^2,$$

т. е. интенсивность ослабленных структурных отражений несколько возрастет, но чувствительность их к изменению степени порядка мала.

Возникает вполне законный вопрос: за счет какой доли интенсивности рассеяния возникают сверхструктурные линии, если интенсивность структурных линий неизменна, а иногда даже возрастает. Дело в том, что полное рассеяние совокупностью атомов двух сортов с атомными факторами f_A и f_B всегда больше, чем полное рассеяние совокупностью того же числа одинаковых атомов со средним значением атомного множителя $\langle f \rangle = c_A f_A + c_B f_B$. Это утверждение легко доказать. Полная рассеянная скоплением из N частиц энергия запишется в виде $\int A_e^2 N f^2 dS$, где интеграл берется по замкнутой поверхности. Для скопления из N_A и N_B атомов разного сорта получим

$$E_1 = \int A_e^2 (N_A f_A^2 + N_B f_B^2) dS,$$

а из $N = N_A + N_B$ частиц с атомным фактором $f = c_A f_A + c_B f_B$

$$E_2 = \int A_e^2 N (c_A f_A + c_B f_B)^2 dS.$$

Сравним подынтегральные выражения

$$\frac{N_A f_A^2 + N_B f_B^2}{N} - \frac{N (c_A f_A + c_B f_B)^2}{N} = c_A c_B (f_A - f_B)^2 > 0.$$

Откуда следует, что $E_1 > E_2$. При образовании неупорядоченного твердого раствора из атомов сорта А и В кроме структурных максимумов на рентгенограмме всегда появляется дополнительный фон. При возникновении дальнего порядка этот фон собирается и образует сверхструктурные максимумы. Интенсивность полных отражений (в простейших случаях — интенсивность всех структурных отражений) остается неизменной.

Мы рассмотрели зависимость интенсивности отражения от степени порядка для сплавов стехиометрического состава. Займемся случаем произвольной концентрации компонент.

Обозначим числа атомов сорта А и В в кристалле через M' и N' . Очевидно, $M' : N' = c_A : c_B$ (c_A и c_B — атомные концентрации компонент сплава). Числа узлов типа I и II в том же кристалле обозначим через M и N , т. е. $M : N = c_{A0} : c_{B0}$ (c_{A0} и c_{B0} — концентрации компонент, соответствующие стехиометрическому составу). Отсюда $M' + N' = M + N$.

По определению вероятность p нахождения атома сорта А в узле типа I равна $\frac{m}{M}$, где m — число атомов сорта А, находящихся в правильном положении. Тогда q — вероятность встретить атом А в узле типа II — определится из условия

$$q = \frac{M' - m}{N} = \frac{c_A}{c_{B0}} - p \frac{c_{A0}}{c_{B0}} = \left(\frac{c_{A0}}{c_{A0}} - p \right) \frac{c_{A0}}{c_{B0}}.$$

Степень порядка \mathcal{S} по-прежнему определим как $p - q$:

$$\mathcal{S} = \frac{p - c_A}{1 - c_{A0}}. \quad (5.1.11)$$

Так как среднее значение атомного фактора узлов типа I и II по-прежнему запишется как

$$f_I = f_A p + f_B (1 - p), \quad f_{II} = f_A q + f_B (1 - q),$$

для структурной амплитуды сверхструктурной линии получим

$$F_{св} = f_I - f_{II} = (f_A - f_B) (p - q) = (f_A - f_B) \mathcal{S}, \quad (5.1.12)$$

т. е. $F_{св}$ — пропорциональна \mathcal{S} .

Однако выражение для \mathcal{S} отличается от выражения для \mathcal{S}_0 , степени порядка сплава стехиометрического состава. Рассмотрим

связь между ними. Пусть $c_A > c_{A0}$. Введем величину $\delta = c_A - c_{A0}$, характеризующую отклонение состава сплава от стехиометрического состава. Тогда из (5.1.11) \mathcal{S} можно представить в виде

$$\mathcal{S} = \frac{p - c_{A0}}{1 - c_{A0}} - \frac{\delta}{c_{B0}}.$$

Рассмотрим предельные значения величины \mathcal{S} . Пусть $p = 1$. Это означает, что все узлы типа I заняты атомами сорта A, но при условии $c_A > c_{A0}$ часть атомов сорта A находится в узлах типа II (это наибольший возможный порядок в сплаве данной концентрации). Соответствующее значение степени порядка обозначим \mathcal{S}_{\max} . Тогда

$$\mathcal{S}_{\max} = 1 - \frac{\delta}{c_{B0}} < 1, \quad (5.1.13)$$

т. е. при максимальной возможной для этой концентрации упорядоченности степень порядка всегда меньше единицы на величину δ/c_{B0} .

Если $c_A < c_{A0}$ ($\delta < 0$), то \mathcal{S}_{\max} по-прежнему меньше единицы, так как в этом случае $q = 0$ и p_{\max} меньше единицы

$$p_{\max} = \frac{c_A}{c_{A0}} \text{ и } \mathcal{S}_{\max} = 1 - \frac{|\delta|}{c_{A0}}. \quad (5.1.14)$$

При полном беспорядке $p = c_A$ и, следовательно, $\mathcal{S} = 0$.

Таким образом, при полном беспорядке все сверхструктурные линии исчезают. Интенсивность же их при максимальном возможном порядке тем меньше, чем больше отклонения состава сплава от стехиометрического.

Изменение максимального значения степени порядка при отклонении состава сплава от стехиометрической концентрации симметрично относительно состава AB ($c_{A0} = c_{B0}$) и несимметрично для стехиометрических составов с $c_{A0} \neq c_{B0}$, например, для составов A_3B . При этом в соответствии с формулами (5.1.13) и (5.1.14), \mathcal{S}_{\max} падает скорее при возрастании содержания компонента, концентрация которого в сплаве больше.

§ 2. Влияние антифазных доменов на интенсивность и ширину линий рентгенограммы

В процессе отжига в одном кристалле установление порядка может одновременно начаться в разных местах заданного кристаллического блока. Тогда размеры областей с дальним порядком, так называемых упорядоченных доменов, будут меньше размеров блоков. Легко может случиться, что при этом атомы, например сорта A, займут в этих доменах разные типы узлов. Тогда амплитуды волн, рассеянных этими доменами, окажутся сдвинутыми по фазе. Такие домены называются антифазными. Если в процессе

роста эти домены придут в соприкосновение, то между ними возникает так называемая антифазная граница.

На рис. 45, а изображена схема возможного расположения антифазных доменов в плоской сетке. Наличие антифазной границы приводит к существенному увеличению числа пар типа AA и, следовательно, к повышению энергии системы.

При повышении температуры отжига (или его длительности) эта граница должна исчезать, т. е. один домен должен «поглотить»

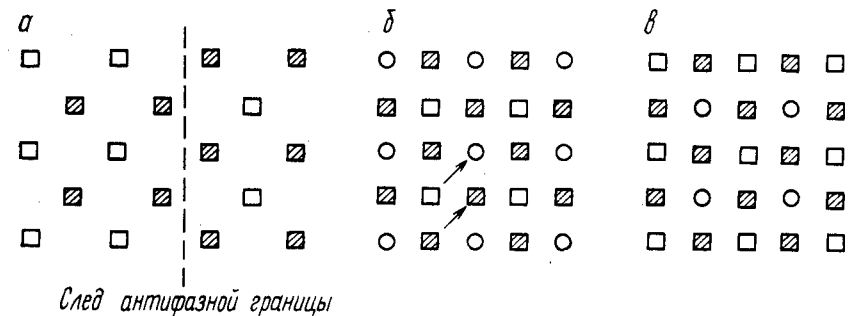


Рис. 45. Появление антифазных доменов в упорядоченной структуре: а — плоская сетка с антифазной границей; б — изображение слоев в структуре Cu_3Au в проекции на плоскость yz ; атомы меди — квадратики: при $x=0$ белые, при $x=1/2$ черные; атомы золота — кружки; в — то же, что и на б после сдвига слоя $x=0$ на $\delta_{011}/2$. Образуются два антифазных домена, граница между которыми совпадает с плоскостью чертежа

другой. Однако в трехмерной решетке возможно возникновение антифазных доменов с малой энергией границ, на которых число ближайших соседей одного сорта не больше, чем в полностью упорядоченном кристалле. Этот случай осуществляется, например, при упорядочении по типу Cu_3Au . Если атом Au в одном домене занимает положение $[1000]$, а в другом — $\left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right]$, то такую структуру можно представить как получающуюся в результате сдвига части кристалла (занятой одним доменом) относительно другой части (занятой другим доменом) в плоскости (100) вдоль направления $[011]$ на половину диагонали квадрата (см. рис. 45, б, в).

В упорядоченной решетке типа Cu_3Au имеются два типа атомных плоскостей, перпендикулярных оси x : один тип состоит целиком из атомов меди, а во втором атомы меди и золота расположены в шахматном порядке. Эти плоскости чередуются друг с другом. Сдвиг одной половины кристалла относительно другой в плоскости, перпендикулярной оси x , на период идентичности не изменяет ни числа, ни типа ближайших соседей, как видно из сравнения рис. 45, б и 45, в, но перемещение на половину телесной диагонали приводит к возникновению антифазных доменов,

граница между которыми совпадает с плоскостью сдвига. Экспериментально было показано наличие и устойчивость антифазных доменов в Cu_3Au .

Естественно, возникает вопрос, как сказывается на интенсивности и характере сверхструктурных отражений наличие таких антифазных доменов. Например, если кристалл состоит из двух доменов и степень порядка в каждом из них равна \mathcal{S} (в нашем примере на рис. 45, а $\mathcal{S} = 1$), то степень порядка \mathcal{S}_1 , вычисленная по всему кристаллу из условия $\mathcal{S}_1 = p - q$, значительно меньше единицы. Если объемы двух доменов равны, то \mathcal{S}_1 падает до нуля. Каким же значением параметра, порядка \mathcal{S} или \mathcal{S}_1 , определяется интенсивность сверхструктурных отражений?

Простой расчет, проведенный для частного случая сплава Cu_3Au [2, 3], показывает, что интенсивность сверхструктурных отражений определяется степенью порядка \mathcal{S} в отдельном домене.

Пусть кристалл состоит из двух доменов. В первом из них атом Au находится в положении 000. Структурная амплитуда в интерференционном максимуме этого домена*

$$F_1 = f_{\text{Au}} + f_{\text{Cu}} (e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}).$$

Пусть второй домен (как было сказано выше) получен сдвигом вдоль направления [011]. Тогда его структурная амплитуда

$$F_2 = F_1 e^{i\pi(k+l)}.$$

Если объемы доменов равны, то число элементарных ячеек по ребру x каждого домена равно $m_1 = m_2 = M/2$, где M — число элементарных ячеек по ребру x для всего кристалла.

Тогда амплитуду рассеяния всего кристалла в точке ξ, η, ζ обратной решетки можно записать в виде

$$A = F \left(\sum_{m=0}^{\frac{M}{2}-1} e^{2\pi i \xi m} + e^{i\pi(k+l)} \sum_{m=\frac{M}{2}}^{M-1} e^{2\pi i \xi m} \right) \left(\sum_{n=0}^{N-1} e^{2\pi i \eta n} \sum_{p=0}^{P-1} e^{2\pi i \zeta p} \right). \quad (5.2.1)$$

Просуммировав это выражение и помножив его на комплексно-сопряженное, для интенсивности получим

$$I = FF^* \frac{\sin^2 \pi \xi \frac{M}{2}}{\sin^2 \pi \xi} \frac{\sin^2 \pi \eta N}{\sin^2 \pi \eta} \frac{\sin^2 \pi \zeta P}{\sin^2 \pi \zeta} (1 + e^{\pi i(k+l+M\xi)}) (1 + e^{-\pi i(k+l+M\xi)}), \quad (5.2.2)$$

где ξ, η, ζ — текущие координаты обратной решетки.

Обозначим через h, k, l — целочисленные значения ξ, η и ζ , а через ξ', η' и ζ' — отклонения координат ξ, η и ζ от целочислен-

* Если упорядоченность не полная, то F_1 для сверхструктурных максимумов зависит от \mathcal{S} .

ных значений. Тогда, учитывая, что интенсивность рассеяния отлична от нуля только в непосредственной близости к узлам обратной решетки, можно написать

$$I = FF^* \frac{\sin^2 \pi \xi' \frac{M}{2}}{(\pi \xi')^2} \frac{\sin^2 \pi \eta' N}{(\pi \eta')^2} \frac{\sin^2 \pi \zeta' P}{(\pi \zeta')^2} 2 [1 + (-1)^{k+l} \cos \pi \xi' M].$$

Для структурных максимумов всегда $k+l=2n$ и

$$\frac{\sin^2 \pi \xi' \frac{M}{2}}{(\pi \xi')^2} 2 (1 + \cos \pi \xi' M) = \frac{4 \sin^2 \pi \xi' \frac{M}{2} \cos^2 \pi \xi' \frac{M}{2}}{(\pi \xi')^2} = \frac{\sin^2 \pi \xi' M}{(\pi \xi')^2}.$$

Отсюда следует, что интенсивность структурных максимумов осталась неизменной.

Для ряда сверхструктурных максимумов $k+l=2n+1$ и

$$I = 4FF^* \sin^2 \left(\pi \xi' \frac{M}{2} \right) \frac{\sin^2 \pi \xi' \frac{M}{2}}{(\pi \xi')^2} \frac{\sin^2 \pi \eta' N}{(\pi \eta')^2} \frac{\sin^2 \pi \zeta' P}{(\pi \zeta')^2}. \quad (5.2.3)$$

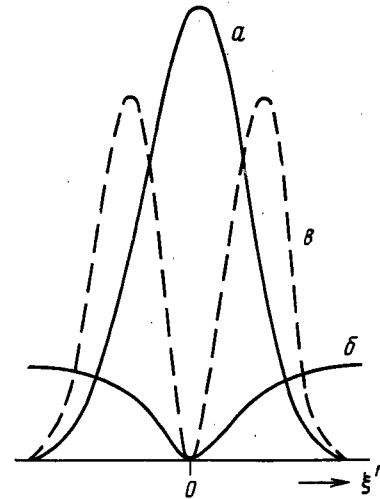
Из этого уравнения видно, что в интерференционном максимуме ($\xi'=0$) интенсивность рассеяния равна нулю за счет первого множителя, но при возрастании ξ' сначала растет, а затем при приближении к нулю второго множителя снова падает. Схемати-

Рис. 46. Вид функций, входящих в выражение (5.2.3), $M=10$:

$$a = \frac{\sin^2 \pi \frac{M}{2} \xi'}{(\pi \xi')^2}; \quad b = \sin^2 \pi \xi' \frac{M}{2}$$

(масштаб увеличен в двадцать раз);

$$c = 4 \sin^2 \pi \xi' \frac{M}{2} \frac{\sin^2 \pi \frac{M}{2} \xi'}{(\pi \xi')^2}$$



чески ход этих множителей и их произведение изображены на рис. 46. Таким образом, при строго параллельном падающем пучке лучей наличие двух антифазных доменов сказалось бы в появлении вместо одного сверхструктурного максимума двух его сателлитов.

Так как в экспериментальных условиях мы никогда не имеем дела с параллельным пучком, фактически обычно наблюдается один сверхструктурный максимум в запрещенном узле обратной решетки. Точно так же всегда измеряется его интегральная интенсивность, т. е. величина, пропорциональная

$$\mathcal{P} = \iiint I(\xi' \eta' \zeta') d\xi' d\eta' d\zeta'.$$

Но

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} 4 \sin^2 \pi \xi' \frac{M}{2} \frac{\sin^2 \pi \xi'}{(\pi \xi')^2} d\xi' = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \left[4 \frac{\sin^2 \pi \xi' \frac{M}{2}}{(\pi \xi')^2} - \frac{\sin^2 \pi \xi' M}{(\pi \xi')^2} \right] d\xi' = 2M - M = M, \end{aligned}$$

т. е. интегральная интенсивность и сверхструктурных отражений определяется только структурным множителем домена (куда входит \mathcal{P}) и лауэвской функцией всего кристалла, а не зависит от того, что кристалл состоит не из одного сплошного, а из двух антифазных доменов. Следовательно, измеряя интенсивность сверхструктурных максимумов, мы получаем значение степени порядка \mathcal{P}^2 в каждом домене, а не по кристаллу в целом.

Воспользовавшись выражением (5.2.3), можно рассчитать распределение интенсивности по углам ϕ на рентгенограмме и определить интегральную ширину линий (см. гл. 7). При этом оказывается, что интегральная ширина определяется размерами отдельных доменов. Вследствие этого сверхструктурные линии могут быть существенно более расширенными, чем структурные, ширина которых определяется размерами кристаллических блоков.

Окончательное выражение для углового расширения сверхструктурных отражений при наличии антифазных доменов в сверхструктуре типа Cu_3Au примет вид

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda \gamma (|h| + |k|)}{a \cos \phi \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{\lambda}{D_{\pi}} \frac{(|h| + |k|)}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (5.2.4)$$

где a/γ — средний размер домена. Особенностью этой формулы является ее зависимость от индексов интерференции. В остальном она совпадает с формулой Селякова. Формула (5.2.4) написана для интерференции, у которой индексы h и k одинаковой четности. Если взять интерференцию с h и l одинаковой четности, то в числителе ($|h| + |k|$) надо заменить на ($|h| + |l|$). В табл. IV приведены численные значения множителя, зависящего от индексов интерференции.

Очевидно, что первая сверхструктурная линия дебаеграммы вообще не расширяется при возникновении антифазных доменов, а линия (110) расширяется больше всего.

Таким образом, измерение интенсивности и ширины сверхструктурных линий позволяет определять размер доменов и степень дальнего порядка в них.

Таблица IV

hkl	$\frac{ h + k }{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$	hkl	$\frac{ h + k }{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
001	0,00	201	0,89
110	1,41	112	0,82

Мы рассмотрели влияние антифазных доменов на интенсивность и ширину сверхструктурных линий на частном примере. Однако можно показать в общем виде, что интенсивность сверхструктурных линий всегда определяется степенью дальнего порядка в отдельных доменах.

Сложнее обстоит дело с шириной сверхструктурных линий. Полученные выше соотношения для ширины линий справедливы лишь для антифазных доменов в структуре типа Cu_3Au . В случае, например, сверхструктуры Fe_3Al было показано [4], что при образовании антифазных доменов сверхструктурные линии с четными индексами вообще не расширяются, а расширяются только линии с нечетными индексами.

§ 3. Интенсивность рассеяния при наличии ближнего порядка

Рассмотрим твердый раствор, в котором дальний порядок отсутствует. Однако на опыте редко встречаются случаи, когда осуществляется полностью хаотическое распределение атомов разного сорта по узлам решетки. Чаще всего в твердых растворах существует так называемый ближний порядок или ближнее расслоение.

Если $w_{AB} > \frac{w_{AA} + w_{BB}}{2}$ (где w_{AB} — энергия взаимодействия атомов сорта A и сорта B , w_{AA} — энергия взаимодействия атомов сорта A друг с другом, а w_{BB} — то же для атомов сорта B), то наблюдается ближний порядок, т. е. каждый атом сорта A стремится окружить себя атомами сорта B . Однако на больших расстояниях этот порядок нарушается. Эта картина аналогична той, которая осуществляется в жидкостях. Каждую точку (узел решетки) можно принять за начало отсчета. Если в этом узле находится атом A , то на первой координационной сфере атомов сорта B будет больше, чем это следовало бы из простого расчета с учетом концентраций атомов сорта B . На второй координационной сфере число

атомов сорта B , наоборот, меньше. Но если номер координационной сферы велик, то число атомов сорта B на ней уже не зависит от того, какой атом находится в центре сферы, а определяется концентрацией раствора.

При условии $w_{AB} < \frac{w_{AA} + w_{BB}}{2}$ число пар типа AA и BB больше, чем их должно быть при хаотическом распределении с учетом только концентраций компонент. Каждый атом сорта A стремится окружить себя атомами сорта A . Такую конфигурацию называют отрицательным ближним порядком или ближним расслоением. Если области, содержащие атомы одного сорта, становятся достаточно большими, то говорят о возникновении сегрегаций внутри

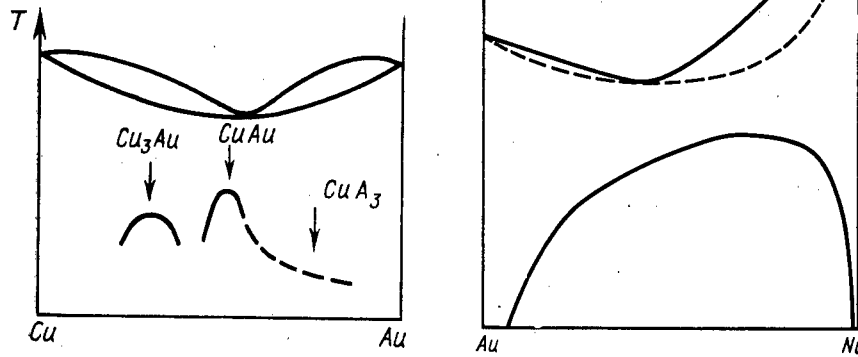


Рис. 47. Диаграммы состояния сплавов: а — диаграмма состояния типа сплава Cu—Au; б — диаграмма состояния типа сплава Au—Ni

твердого раствора. В пределе возникновение таких сегрегаций должно приводить к распаду твердого раствора на два типа кристаллов: обогащенных компонентом A и обогащенных компонентом B .

Образование ближнего порядка можно ожидать в системах, в которых наблюдается упорядочение, например в системах с диаграммой состояния (рис. 47, а). Ближний порядок может возникнуть при закалке сплава с высокой температуры или просто при температурах выше точки Курнакова, а также при малых концентрациях 2-го компонента. Ближнее расслоение возникает в сплавах с диаграммой состояния типа диаграммы сплава Au—Ni (рис. 47, б) или иногда с диаграммой состояния эвтектического типа.

Попытаемся рассчитать интенсивность рассеяния кристаллом твердого раствора, в котором существует ближний порядок. Ин-

тенсивность рассеяния, отнесенная к интенсивности рассеяния одним электроном, равна

$$I(S) = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, R_n - R_m)}, \quad (5.3.1)$$

где R_n и R_m — радиусы-векторы, определяющие положения атомов n и m , а f_n и f_m — их атомные факторы.

При расчете рассеяния учтем, что твердый раствор состоит из атомов двух сортов с разными атомными множителями. Необходимо иметь в виду следующее: 1) f_n может быть не равно f_m ; 2) атомы, входящие в твердый раствор, могут иметь разные размеры. Последнее обстоятельство должно приводить к смещению атомов из точных положений в узлах решетки. В этом случае атомы из точных положений в узлах решетки. В этом случае векторы R_n и R_m , определяющие положения атомов в примитивной решетке*, можно записать как $R_n = r_n + u_n$, где $r_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ — радиус-вектор узла решетки, а u_n — вектор, определяющий смещения атома из узла средней решетки. Величина u_n зависит от взаимных размеров атомов и от того, каково ближайшее окружение данного атома. Тогда

$$I(S) = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_n - r_m)} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, u_n - u_m)}. \quad (5.3.2)$$

Соберем члены с одинаковым расстоянием между атомами ($r_m = r_n - r_{n+m}$) и перепишем это выражение (5.3.2) следующим образом:

$$I(S) = \sum_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_m)} \sum_n f_n f_{n+m} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, u_n - u_{n+m})}.$$

Если $f_n = f_m$ и $u_n \equiv u_{n+m} \equiv 0$, то

$$I(S) = f^2 \sum_m N_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_m)} = f^2 \mathcal{L}, \quad (5.3.3)$$

где \mathcal{L} есть функция Лауэ, а N_m — число пар атомов, находящихся на расстоянии r_m друг от друга.

Рассмотрим различные приближения.

1. Пусть атомы A и B имеют одинаковые рассеивающие способности, но разные размеры**. Тогда $f_n f_{n+m} = f^2$ и

$$I(S) = f^2 \sum_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_m)} \sum_n e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, u_n - u_{n+m})}. \quad (5.3.4)$$

* Учет сложности решетки не меняет результатов расчетов.

** Это чисто гипотетический случай, так как атомы, стоящие близко в таблице элементов Менделеева (разность $f_A - f_B$ мала), имеют и близкие атомные радиусы.

Будем сначала суммировать только по n

$$\sum_n e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n+m})} = N_m \langle e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n+m})} \rangle, \quad (5.3.5)$$

где $\langle e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n+m})} \rangle$ — среднее значение этого множителя для всех пар атомов, находящихся на расстоянии \mathbf{r}_m друг от друга. Рассматривая тепловой множитель, мы уже проводили подобное усреднение и видели, что если \mathbf{u}_n и \mathbf{u}_{n+m} независимы друг от друга, то $\langle e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n+m})} \rangle = e^{-\frac{\langle p_m^2 \rangle}{2}} = e^{-\alpha_m \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$.

В этом случае α не зависит от индекса суммирования m , если $m \neq 0$, и $\alpha = 0$, если $m = 0$. Окончательно получим (см. гл. 4, § 1)

$$I(\mathbf{S}) = e^{-\alpha \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} f^2 \sum_{m=1}^N N_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_m)} + f^2 N = e^{-\alpha \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} f^2 \mathcal{L} + N f^2 (1 - e^{-\alpha \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}). \quad (5.3.6)$$

В результате интерференционная функция дает те же структурные максимумы, что и в случае одноатомного кристалла, но с несколько ослабленной интенсивностью. Это ослабление растет с ростом угла θ так же, как ослабляются селективные максимумы за счет теплового движения атомов. Кроме того, наблюдается возрастание фона с ростом угла θ , пропорциональное числу атомов N в кристалле.

Рис. 48. Изодиффузная кривая хауновского рассеяния

Как и в случае смещений за счет теплового движения, смещения \mathbf{u}_m и \mathbf{u}_n не являются независимыми, но характер связи между ними в этих двух случаях различен. В [5] впервые был рассмотрен вопрос о характере смещений в разбавленных твердых растворах на основе модели упругой решетки и показано, что возникающее за счет размерного эффекта диффузное рассеяние состоит из двух членов: одного, равномерно растущего с ростом

угла θ по закону $(1 - e^{-\alpha \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}})$, и второго, дающего повышение интенсивности около структурных максимумов. Это рассеяние вытянуто вдоль вектора \mathbf{H} соответствующего узла обратной решетки. Изодиффузные линии для этого рассеяния имеют вид лемнискат, изображенных на рис. 48. Это рассеяние получило название хауновского рассеяния.

2. Рассмотрим второй частный случай: $\mathbf{u}_n = \mathbf{u}_m = 0$, $f_A \neq f_B$. Это означает, что радиусы атомов сорта A и B одинаковы, а их рассеивающие способности — различны. Тогда

$$I(\mathbf{S}) = \sum_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r})} \left(\sum_n f_n f_{n+m} \right). \quad (5.3.7)$$

Заменим $\sum_n f_n f_{n+m}$ на $N_m \langle f_n f_{n+m} \rangle$ и введем $\langle f \rangle = \frac{1}{N} \sum_n f_n = c_A f_A + c_B f_B$. Кроме того, пусть $f_n = \langle f \rangle + \varphi_n$ и $f_{n+m} = \langle f \rangle + \varphi_{n+m}$. Отсюда сразу следует, что $\langle \varphi_n \rangle = \langle \varphi_{n+m} \rangle = 0$. Тогда

$$[f_n f_{n+m} = (\langle f \rangle)^2 + \langle f \rangle \varphi_n + \langle f \rangle \varphi_{n+m} + \varphi_n \varphi_{n+m}.$$

Усредним $f_n f_{n+m}$ по всем положениям n . Очевидно, члены типа $\langle f \rangle \varphi$ пропадают. Тогда $\langle f_n f_{n+m} \rangle = (\langle f \rangle)^2 + \langle \varphi_n \varphi_{n+m} \rangle$. Обозначим $\langle \varphi_n \varphi_{n+m} \rangle = \Phi_m$. Тогда

$$I(\mathbf{S}) = (\langle f \rangle)^2 \sum_m N_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_m)} + \sum_m \Phi_m N_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_m)}. \quad (5.3.8)$$

Первый член по-прежнему дает $(\langle f \rangle)^2 \mathcal{L}$, где \mathcal{L} — лауэвская интерференционная функция, а $\langle f \rangle = c_A f_A + c_B f_B$. Второй член дает диффузное рассеяние, так как Φ_m зависит от индекса суммирования и не может быть вынесена за знак суммы.

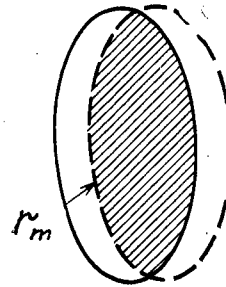


Рис. 49. К подсчету числа пар элементарных ячеек, находящихся на расстоянии \mathbf{r}_m

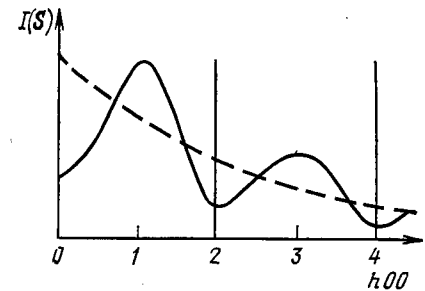


Рис. 50. Интенсивность диффузного рассеяния, описываемая уравнением (5.2.15). Пунктиром изображен лауэвский фон. Вертикальные прямые указывают положение структурных максимумов

Рассмотрим второй член уравнения (5.3.8) подробнее. Подсчитаем прежде всего число пар атомов N_m , находящихся на расстоянии \mathbf{r}_m друг от друга. Если область, ограниченная сплошной чертой, схематически изображает кристалл, а ограниченная пунктиром (рис. 49) — изображает его «тень» (т. е. тот же кристалл, перенесенный параллельно самому себе на вектор \mathbf{r}_m), то число

таких пар N_m определится, как число ячеек в перекрывающихся (штриховка на рис. 49) объемах кристалла и его тени. Обозначим этот объем v_m , объем кристалла V_0 , а объем элементарной ячейки через v_a , тогда

$$N_m = \frac{v_m}{v_a} \frac{V_0}{V_0} = N \frac{v_m}{V_0}, \quad (5.3.9)$$

где N — полное число ячеек в кристалле, v_m/V_0 при $m=0$ равно единице и постепенно падает с ростом m , однако достаточно медленно, если кристалл достаточно большой; Φ_m падает с ростом m довольно быстро, поэтому v_m/V_0 можно положить равным единице. Интенсивность диффузного рассеяния на одну ячейку

$$I'_2(\mathbf{S}) = \frac{I_2(\mathbf{S})}{N} = \sum_m \Phi_m e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_m)} = \sum_{-\infty}^{+\infty} \Phi_m \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_m). \quad (5.3.10)$$

Члены с синусами исчезают, так как $\Phi_m = \langle \varphi_n \varphi_{n+m} \rangle$ не меняет знака при изменении направления вектора \mathbf{r}_m на обратное.

Подсчитаем величину Φ_m . Пусть p_{BA} есть вероятность встретить в заданной точке на расстоянии вектора \mathbf{r}_m от точки 0 атом сорта A , если в центре (в точке 0) находится атом сорта B . Определим параметр ближнего порядка как

$$\alpha_m = 1 - \frac{p_{BA}(\mathbf{r}_m)}{c_A}. \quad (5.3.11)$$

При полном беспорядке $p_{BA} = c_A$ и $\alpha_m = 0$. При наличии ближнего порядка $p_{BA} \neq c_A$. Для первой координационной сферы $p_{BA} > c_A$ и $\alpha_1 < 0$. Для второй координационной сферы обычно $p_{BA} < c_A$ и $\alpha_2 > 0$. Если в сплаве появляется ближнее расслоение, т. е. число пар атомов типа AA и BB больше, чем это соответствует концентрации при полностью беспорядочном распределении, то $\alpha_1 > 0$, так как $p_{BA} < c_A$.

По определению $\varphi_n = f_B - \langle f \rangle = f_B - c_A f_A - c_B f_B = c_A(f_B - f_A)$, если в точке n находится атом сорта B , и $\varphi_m = c_B(f_A - f_B)$, если в точке m находится атом A . В табл. V сведены значения $\varphi_n \varphi_m / (f_A - f_B)^2$ для пар разных типов и число таких пар, отнесенное к общему числу пар.

Примем во внимание, кроме того, что $c_A p_{AB} = c_B p_{BA}$, так как число пар типа AB равно, очевидно, числу пар типа BA , тогда

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n \varphi_m \rangle &= (f_A - f_B)^2 [c_B^2 c_A (1 - p_{AB}) - c_B c_A^2 p_{AB} - \\ &\quad - c_B^2 c_A p_{BA} + c_A^2 c_B (1 - p_{BA})] = \\ &= (f_A - f_B)^2 c_A c_B [c_B (1 - p_{AB}) - c_A p_{AB} - c_B p_{BA} + c_A (1 - p_{BA})] = \\ &= (f_A - f_B)^2 c_A c_B (1 - p_{AB} - p_{BA}) = c_A c_B (f_A - f_B)^2 \left(1 - p_{AB} - \frac{c_A}{c_B} p_{AB}\right) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \left(1 - \frac{p_{AB}}{c_B}\right) c_A c_B (f_A - f_B)^2 = \\ &= c_B c_A (f_A - f_B)^2 \left(1 - \frac{p_{BA}}{c_A}\right) = \alpha_m c_A c_B (f_A - f_B)^2, \end{aligned}$$

т. е.

$$\langle \varphi_n \varphi_m \rangle = \Phi_m = \alpha_m c_A c_B (f_A - f_B)^2. \quad (5.3.12)$$

Таблица V

Тип пары	$\frac{\varphi_n \varphi_m}{(f_A - f_B)^2}$	Число пар
AA	c_B^2	$c_A (1 - p_{AB})$
AB	$-c_B c_A$	$c_A p_{AB}$
BA	$-c_A c_B$	$c_B p_{BA}$
BB	c_A^2	$c_B (1 - p_{BA})$

Так как вероятность встретить атом другого сорта в точке, где уже находится атом первого сорта, $p_{BA} = 0$, $\alpha_0 = 1$. Откуда

$$I'_2(\mathbf{S}) = c_A c_B (f_A - f_B)^2 \left[1 + 2 \sum_1^\infty \alpha_m \cos 2\pi(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_m)\right]. \quad (5.3.13)$$

В выражении (5.3.13) $\mathbf{r}_m = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c}$, где x_i, y_i, z_i — координаты атомов в решетке; \mathbf{S}/λ — вектор, направленный в любую точку обратной решетки, так как измерения диффузного рассеяния ведутся между структурными максимумами интенсивности. Следовательно, $\mathbf{S}/\lambda = \xi \mathbf{a}^* + \eta \mathbf{b}^* + \zeta \mathbf{c}^*$, где ξ, η и ζ уже могут пробегать все значения, при которых $|\mathbf{S}|$ остается меньше двух ($|\mathbf{S}| = 2 \sin \theta$). Выражение (5.3.13) можно переписать в виде

$$I'_2(\mathbf{S}) = c_A c_B (f_A - f_B)^2 \left[1 + 2 \sum_1^\infty \alpha_m \cos 2\pi(\xi x_m + \eta y_m + \zeta z_m)\right]. \quad (5.3.14)$$

Проанализируем это выражение. При $\alpha_i = 0$ имеем полный беспорядок. В этом случае в уравнении остается один свободный член. Интенсивность, определяемая этим членом, равномерно падает с ростом угла θ , как квадрат разности атомных множителей $(f_A - f_B)^2$. Этот член описывает так называемый лауэвский фон.

Теперь можно, учитывая первый член в уравнении (5.3.14), представить себе картину рассеяния от полностью неупорядочен-

ного твердого раствора (хаотическое распределение атомов), состоящего из атомов с разными рассеивающими способностями, но одинаковыми радиусами. Рентгенограмма будет соответствовать рентгенограмме от решетки со средним атомным фактором $\langle f \rangle$, равным $\langle f \rangle = c_A f_A + c_B f_B$, на которую накладывается рассеяние как бы от полностью беспорядочного скопления $N c_{ACB}$ частиц с атомным фактором $(f_A - f_B)$.

При распределении атомов, отличном от полностью хаотического, в уравнении (5.3.14) появляется второй член, так как α_i отличны от нуля ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ параметры порядка, определяющие вероятность встретить атом сорта A на расстояниях r_1, r_2, r_3, \dots от атома B , принятого за начало отсчета). Этот член дает модуляцию лауэвского фона. Рассмотрим этот член уравнения (5.3.14) для конкретного примера объемноцентрированной решетки. Будем рассматривать интенсивность рассеяния вдоль направления h обратной решетки ($k=l=0$). Предположим, что параметры порядка быстро падают с номером координационной сферы, так что $|\alpha_1| \gg |\alpha_2| \gg |\alpha_3|$, и т. д. Тогда можно ограничиться учетом только первого члена. Координаты $x_1 y_1 z_1$ атомов, находящихся на первой координационной сфере, будут $1/2, 1/2, 1/2$ (со всеми перестановками знаков). Таких атомов восемь, однако векторы \mathbf{r}_m и $-\mathbf{r}_m$ уже учтены двойкой перед суммой в уравнении (5.3.13), поэтому при подсчете $\cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)$ надо учитывать вклад только четырех из этих восьми соседей. В этом случае уравнение (5.3.14) примет вид

$$I_2(S) = c_{ACB} (f_A - f_B)^2 [1 + 8\alpha_1 \cos \pi h]. \quad (5.3.15)$$

Если в сплаве существует ближний порядок ($\alpha_1 < 0$), то второй член максимален при значениях $h=1, 3$ и так далее, т. е. в области между структурными максимумами.

Общий ход интенсивности в этом случае изображен на рис. 50. При $\alpha_1 < 0$ появляются максимумы в ранее запрещенных узлах обратной решетки, которые можно отличить от обычных сверхструктурных отражений по их диффузному (сильно размытому) характеру*. Если $\alpha_1 > 0$ (ближнее расслоение), то в этой области будет, наоборот, наблюдаться ослабление интенсивности; зато появится рассеяние около нулевого узла обратной решетки.

Строго говоря, этот случай гипотетический. Так как $\sum_{i=1}^{\infty} C_i \alpha_i = 0$ (C_i —

число атомов на i -той координационной сфере), то считать отличным от нуля только член α_1 нельзя. Действительно, вероятность встретить атом A на i -той координационной сфере можно представить как $p_{VA}(\mathbf{r}_i) = n_i / C_i$, где n_i — число атомов сорта A на заданной сфере вокруг атома сорта B . Тогда избыток или

* В случае очень малых сверхструктурных доменов ($< 40 \text{ \AA}$) сверхструктурные линии также сильно размываются и могут возникнуть трудности в различении этих двух типов упорядочения.

недостаток атомов A на заданной координационной сфере по сравнению с их числом при полностью хаотическом распределении равен $\Delta n_i = c_A C_i - n_i = c_A C_i \alpha_i$ ($c_A C_i$ — число атомов A на i -той координационной сфере при $\alpha_i = 0$). Тогда

$$c_A \sum_{i=1}^{\infty} C_i \alpha_i = \sum_{i=1}^{\infty} \Delta n_i = 0,$$

так как при любом распределении атомов по координационным сферам общее число атомов A неизменно.

3. Рассмотрим в общих чертах диффузное рассеяние твердыми растворами в случае, когда атомы имеют разные рассеивающие способности и разные размеры, что приводит к их смещению из узлов решетки [6]. Интенсивность рассеяния в этом случае напишем в виде

$$I(S) = \sum_n \sum_m f_n f_{m+n}^* \cos \frac{2\pi}{\lambda} (S, \mathbf{r}_m + \Delta \mathbf{u}_m). \quad (5.3.16)$$

Разложим $\cos \frac{2\pi}{\lambda} (S, \mathbf{r}_m + \Delta \mathbf{u}_m)$ в ряд, считая $\Delta \mathbf{u}_m$ малыми и ограничиваясь первым членом разложения. Тогда

$$f_n f_{m+n}^* \cos \frac{2\pi}{\lambda} (S, \mathbf{r}_m + \Delta \mathbf{u}_m) = f_n f_{m+n}^* \cos \frac{2\pi}{\lambda} (S, \mathbf{r}_m) - f_n f_{m+n}^* \left[\frac{2\pi}{\lambda} (S, \Delta \mathbf{u}_m) \right] \sin \frac{2\pi}{\lambda} (S, \mathbf{r}_m). \quad (5.3.17)$$

Это выражение надо усреднить по числу пар с постоянным \mathbf{r}_m . Первый член совпадает с уравнением (5.3.8), т. е. описывает структурные максимумы, лауэвский фон и фон от ближнего порядка без учета размерного эффекта. Второй член, зависящий от $\Delta \mathbf{u}_m$, учитывает диффузное рассеяние, возникающее за счет разницы в размерах атомов (линейный размерный эффект).

Окончательный результат для диффузного рассеяния можно представить в виде

$$I_2(S) = c_{ACB} (f_A - f_B)^2 \left[\sum_m \alpha_m \cos \frac{2\pi}{\lambda} (S, \mathbf{r}_m) - \sum_m 2\pi \beta_m (S, \mathbf{r}_m) \sin \frac{2\pi}{\lambda} (S, \mathbf{r}_m) \right], \quad (5.3.18)$$

где β_m — параметры, характеризующие искажения решетки.

Пусть $\Delta \mathbf{u}_m = \epsilon_{im} \mathbf{r}_m$. Коэффициент ϵ_{im} зависит от того, какого типа атомы находятся на концах отрезка \mathbf{r}_m . В частности, если $m=1$, то ϵ_i принимает три возможных значения: ϵ_{AA} (соседи типа $A-A$), ϵ_{BB} (соседи типа $B-B$), ϵ_{AB} (соседи типа $A-B$). Необходимо подсчитать число возможных пар при заданной степени ближнего порядка и определить среднее значение ϵ_1 . Очевидно,

в полученное выражение войдут параметры порядка α_i и значения ε_{AA} , ε_{AB} и ε_{BB} , которые можно выразить через радиусы атомов и период решения твердого раствора. Параметр β_m , входящий в уравнение (5.3.18), есть определенная комбинация этих величин. Последовательно вычислить β_m удастся собственно только для первой координационной сферы, т. е. удастся определить расчетом только β_1 .

Качественно соотношение (5.3.18) довольно хорошо оправдывается на опыте, но количественного соответствия между измеряемым из диффузного рассеяния параметром β_1 и разностью атомных радиусов $r_A - r_B$ получить не удастся. Однако можно отметить следующие закономерности линейного размерного эффекта.

1. Размерный эффект растет с ростом модуля вектора

$$S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

2. Линейный размерный эффект отсутствует, если $f_A = f_B$.

3. Член размерного эффекта проходит через нуль в структурных максимумах и может изменить форму подошвы линии.

4. Размерный эффект смещает максимумы ближнего порядка из точного положения в узлах обратной решетки. Наличие такого смещения для ряда сомнительных случаев может служить критерием того, что наблюдается именно ближний, а не дальний порядок.

Если при разложении в ряд выражения

$$\cos \frac{2\pi}{\lambda} (S, r_m + \Delta u_m)$$

учесть второй член, то получим в уравнении (5.3.17) третий член

$$- f_{n/n+m}^* \frac{4\pi^2}{\lambda^2} (\Delta u_m, S)^2 \cos \frac{2\pi}{\lambda} (S, r_m).$$

Этот член описывает так называемый квадратичный размерный эффект [7].

В этой теории не удалось рассчитать влияние ближнего порядка на размерный эффект.

Пользуясь полученными в [8] формулами, где была развита более полная теория для величины размерного эффекта, удастся оценить из упругих и термодинамических свойств кристалла величину коэффициентов, входящих в выражение перед синусом в уравнении, аналогичном уравнению (5.3.18). Экспериментальная проверка показала [9], что по порядку величины коэффициенты размерного эффекта, вычисленные по формулам [8] и определенные из диффузного рассеяния, сходятся.

Здесь возникают известные разногласия, так как коэффициенты введенные в [8], слабо зависят от концентрации твердого раствора, в то время как опыт показывает, что в ряде случаев они существенно меняются при изменении концентрации твердого раствора.

Кроме того, в теории [8] удалось учесть влияние ближнего порядка на размерный эффект. Рассмотрение этого вопроса мы отложим до следующего параграфа.

Формулы (5.3.13) и (5.3.18) дают выражение для интенсивности диффузного рассеяния от монокристалла, однако параметры порядка в большинстве случаев определяют на поликристаллических образцах. Во-первых, измерения интенсивности гораздо точнее и легче проводить при работе с поликристаллами, а, во-вторых, очень существенно исследование изменения параметров порядка в процессе обработки (пластической деформации, дальнейшего отжига, закалки и т. п.), что часто просто невозможно осуществить при работе с монокристаллами. Обзор по методам и результатам исследования ближнего порядка можно найти в [10, 11].

В случае поликристаллов формулы (5.3.13) и (5.3.18) необходимо усреднить по всем возможным ориентировкам кристалла. В этом случае формула (5.3.13) преобразуется к виду

$$I(S) = c_{ACB} (f_A - f_B)^2 \sum_{i=0} C_i \alpha_i \frac{\sin \frac{2\pi}{\lambda} S r_i}{\frac{2\pi}{\lambda} S r_i}, \quad (5.3.19)$$

где C_i — координационное число на i -той сфере, а r_i — ее радиус. Вместо формулы (5.3.18) с учетом размерного эффекта получим

$$I(S) = c_{ACB} (f_A - f_B)^2 \left[\sum_{i=0} C_i \alpha_i \frac{\sin \frac{2\pi S r_i}{\lambda}}{\frac{2\pi}{\lambda} S r_i} - \sum_{i=0} C_i \beta_i \left[\frac{\sin \frac{2\pi}{\lambda} S r_i}{\frac{2\pi}{\lambda} S r_i} - \cos \frac{2\pi}{\lambda} S r_i \right] \right]. \quad (5.3.20)$$

На рис. 51 изображены результаты измерений интенсивности диффузного рассеяния сплава Fe—Al [12], в котором обнаружен ближний порядок. Появление максимума интенсивности вблизи запрещенного рефлекса с индексами (100) показывает, что $\alpha_1 < 0$.

§ 4. Расчет интенсивности диффузного рассеяния твердыми растворами методом флюктуационных волн

Расчет интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от кристалла с дефектами разного типа, например тепловыми колебаниями решетки, наличием инородных атомов в кристалле, образующих твердый раствор замещения и т. п., — может быть про-

веден двумя путями. Первый путь, которым мы пользовались до сих пор, — прямое суммирование амплитуд волн рассеянных всеми атомами кристалла (с учетом различной рассеивающей способности разных атомов и смещения их из положений равновесия) с последующим усреднением по всем возможным конфигурациям дефектов. Второй путь, разработанный Кривоглазов [8], — это использование флюктуационных волн. Нарушение правильности строения кристалла, наличие в нем дефектов могут рассматриваться как флюктуации соответствующих внутренних параметров. А рассеяние рентгеновских лучей на таких дефектах можно рассматривать как рассеяние на флюктуационных волнах состава (при образовании твердого раствора или включений второй фазы) или на волнах статических смещений атомов (из-за разности атомных радиусов компонент в твердом растворе, разности удельных объемов матрицы и выпадающей фазы и присутствия дислокаций). Этот метод оказался весьма плодотворным для решения ряда вопросов теории рассеяния. Для лучшего понимания существа метода мы сначала рассмотрим его на простейшем примере расчета интенсивности рассеяния твердым раствором.

1. Рассеяние монокристаллом твердого раствора без учета статических смещений. Распределение атомов двух сортов A и B в неупорядоченном твердом растворе можно характеризовать совокупностью случайных величин $c(r)$.

Определим эти величины так: $c(r_n) = 1$, если в узле r_n находится атом A , и $c(r_n) = 0$, если в этом узле находится атом B . Тогда атомный фактор, соответствующий некоторому узлу n в решетке, запишется в виде

$$\begin{aligned} f(r_n) &= f_{AC}(r_n) + f_B[1 - c(r_n)] = \\ &= \langle f \rangle + (f_A - f_B)[c(r_n) - c_A] = \langle f \rangle + \Delta f(r_n), \end{aligned} \quad (5.4.1)$$

что можно получить, если к $f(r_n)$ прибавить и вычесть $(f_A - f_B)c_A$ и помнить, что $1 - c_A = c_B$. $\Delta f(r_n)$ — флюктуирующая часть атомного фактора.

Амплитуда рассеянной волны при отсутствии статических смещений, очевидно, запишется в виде

$$A = \sum_n \langle f \rangle e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_n)} + \sum_n \Delta f(r_n) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_n)} = A_1 + A_2,$$

где A_1 — амплитуда волны, рассеянной правильным кристаллом, а A_2 — амплитуда волны, рассеянной на флюктуациях состава. Интенсивность рассеяния равна произведению AA^* и

$$AA^* = A_1A_1^* + A_1A_2^* + A_1^*A_2 + A_2A_2^*.$$

Так как A_1 отлично от нуля только в структурных максимумах, то, за исключением значений S/λ точно равных H , членами

$A_1A_2^*$ и $A_1^*A_2$ можно пренебречь. Интенсивность диффузного рассеяния I_d полностью определяется только членом $A_2A_2^*$ и может быть записана в виде

$$I_d = (f_A - f_B)^2 \sum_n \sum_{n'} [c(r_n) - c_A][c(r_{n'}) - c_A] e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r_n - r_{n'})}. \quad (5.4.2)$$

Выделим члены с одинаковым значением разности $r_n - r_{n'} = \rho_m$. Таких членов N_m , но в достаточно большом кристалле, как было показано в § 3, N_m можно считать равным N , где N — полное число атомов в кристалле (рассматривается примитивная решетка). Тогда можно сначала усреднить члены с одинаковым ρ_m , а затем уже суммировать по m . Это позволяет переписать I_d в виде

$$I_d = N(f_A - f_B)^2 \sum_m \langle [c(0) - c_A][c(\rho_m) - c_A] \rangle e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, \rho_m)}. \quad (5.4.3)$$

Выделим из суммы член с $\rho_m = 0$, этот член имеет вид

$$\begin{aligned} N(f_A - f_B)^2 \langle [c(0) - c_A]^2 \rangle = \\ = N(f_A - f_B)^2 [\langle c(0)^2 \rangle - 2\langle c(0) \rangle c_A + c_A^2] = N(f_A - f_B) c_{ACB}. \end{aligned}$$

Так как $c(r)$ равно 1 либо 0 (следовательно, и $[c(r)]^2$ также равно 1 или 0), то $\langle c(0) \rangle = c_A$ и $\langle c(0)^2 \rangle = c_A$. Тогда

$$I_d = N(f_A - f_B)^2 \left[c_{ACB} + \sum_{m \neq 0} \epsilon_{AB}(\rho_m) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, \rho_m)} \right], \quad (5.4.4)$$

где

$$\epsilon_{AB} = \langle [c(0) - c_A][c(\rho_m) - c_A] \rangle = \langle c(0)c(\rho_m) \rangle - c_A^2. \quad (5.4.5)$$

Параметр ϵ_{AB} определяет, очевидно, корреляцию в расположении атомов, находящихся на расстоянии ρ_m друг от друга.

Подсчитаем теперь вероятность N_{AB} встретить пару атомов AB на расстоянии ρ_m :

$$\begin{aligned} N_{AB} &= \langle c(0)[1 - c(\rho_m)] \rangle = c_A - \langle c(0)c(\rho_m) \rangle = \\ &= -\epsilon_{AB} + c_A - c_A^2 = -\epsilon_{AB} + c_{ACB}. \end{aligned}$$

С другой стороны, $N_{AB} = c_A \rho_{AB}$ и, так как $\alpha = 1 - \rho_{AB}/c_B$, то

$$N_{AB} = c_{ACB} - \alpha c_{ACB} = c_{ACB} - \epsilon_{AB},$$

откуда

$$\epsilon_{AB}(\rho_m) = \alpha(\rho_m) c_{ACB}. \quad (5.4.6)$$

Окончательно получим для интенсивности рассеяния уже нам известную формулу

$$I_d = N(f_A - f_B)^2 c_{ACB} \left[1 + \sum_m \alpha_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(S, \rho_m)} \right]. \quad (5.4.7)$$

Выражение для I_d можно представить в несколько ином виде. Для этого удобно разложить величины $c(r_n) - c_A$ в ряд Фурье.

$$c(r_n) - c_A = \sum_k C_k e^{-i(k, r_n)}, \quad (5.4.8)$$

где \mathbf{k} — вектор в обратном пространстве, умноженный на 2π . Так как замена \mathbf{k} на $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{H}$, где \mathbf{H} — вектор, направленный в любой узел обратной решетки, не меняет значения $e^{-i(k, r_n)}$, можно считать, что суммирование по \mathbf{k} производится по всем векторам, лежащим в первой элементарной ячейке обратной решетки. По определению коэффициенты Фурье-разложения C_k равны

$$C_k = \frac{1}{N} \sum_n [c(r_n) - c_A] e^{i(k, r_n)}. \quad (5.4.9)$$

Вычислим произведение

$$\begin{aligned} \langle |C_k C_k^*| \rangle &= |C_k|^2 = \frac{1}{N^2} \sum_n \sum_{n'} [c(r_n) - c_A] [c(r_{n'}) - c_A] e^{i(k, r_n - r_{n'})} = \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_n [c(r_n) - c_A]^2 + \frac{1}{N^2} \sum_{n \neq n'} [c(r_n) - c_A] [c(r_{n'}) - c_A] e^{i(k, r_n - r_{n'})} = \\ &= \frac{1}{N^2} (N c_A c_B + N \sum_{m \neq 0} \varepsilon_{AB} e^{i(k, \rho_m)}), \end{aligned} \quad (5.4.10)$$

откуда

$$I_d = N^2 (f_A - f_B)^2 |C_k|^2 \quad (5.4.11)$$

при $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S}$.

2. Расчет диффузного рассеяния с учетом статических смещений. Мы провели расчет интенсивности диффузного рассеяния без учета размерного эффекта с целью изучить применение метода флюктуационных волн на простом примере, позволяющем сопоставить полученные результаты с ранее известными формулами.

Применим этот метод к общему случаю рассмотрения интенсивности рассеяния кристаллом, в котором есть ближний порядок и размеры атомов A и B неодинаковы, что приводит к статическим смещениям атомов \mathbf{u}_n из узлов решетки.

Интенсивность рассеяния таким кристаллом, очевидно, надо записать в виде

$$I = \left| \sum_n f_n e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{r}_n)} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_n)} \right|^2. \quad (5.4.12)$$

Заменим f_n его выражением (5.4.1) и разложим $e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_n)}$ в ряд, ограничившись первым членом разложения по \mathbf{u}_n . При расчете

амплитуды в (5.4.12) пренебрежем членами с произведением $\mathbf{u}_n \Delta f_n$ как членами второго порядка малости. Тогда

$$I = \left| \sum_n \left[\langle f \rangle + (f_A - f_B) [c(r_n) - c_A] + \langle f \rangle i \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_n) \right] e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{r}_n)} \right|^2. \quad (5.4.13)$$

Разложим в ряд Фурье \mathbf{u}_n

$$\mathbf{u}_n = i \sum_k \mathbf{R}_k e^{-i(k, r_n)}, \quad \text{где } \mathbf{R}_k = -\frac{i}{N} \sum_n \mathbf{u}_n e^{i(k, r_n)}.$$

В формуле (5.4.13) заменим $c(r_n) - c_A$ и \mathbf{u}_n их Фурье-разложениями. Тогда

$$I = \left| \sum_n \left(\langle f \rangle + \sum_k [(f_A - f_B) C_k - \langle f \rangle (\mathbf{R}_k, \mathbf{S}) \frac{2\pi}{\lambda}] e^{-i(k, r_n)} \right) e^{2\pi i (\mathbf{q}, \mathbf{r}_n)} \right|^2. \quad (5.4.14)$$

Здесь $2\pi\mathbf{S}/\lambda$ заменено на $2\pi\mathbf{q}$, где $2\pi\mathbf{q} = \frac{2\pi\mathbf{S}}{\lambda} - 2\pi\mathbf{H}$, что правомерно, так как $(\mathbf{H}, \mathbf{r}_n)$ всегда целое число и $e^{2\pi i (\mathbf{H}, \mathbf{r}_n)} = 1$, \mathbf{q} — отклонение конца вектора \mathbf{S}/λ (т. е. точки в обратном пространстве, в которой измеряется интенсивность) от ближайшего узла обратной решетки.

Выражение (5.4.14) можно упростить. Первый член суммы $\sum_n \langle f \rangle e^{2\pi i (\mathbf{q}, \mathbf{r}_n)}$ — амплитуда рассеяния для правильного кристалла без флюктуации рассеивающей способности, но со средним значением атомного фактора и без учета смещения атомов, поэтому это амплитуда рассеяния в селективных максимумах рентгенограммы. Обозначим ее для краткости A_1 . Если учесть следующий член разложения в ряд по \mathbf{u}_n , то в первом члене выражения (5.4.14) появится множитель ослабления интенсивности $e^{-\alpha \sin^2 \theta / \lambda^2}$. Мы этого уточнения проводить не будем. Для остальных двух членов (5.4.14) можно переменить порядок суммирования. Тогда

$$\sum_k (f_A - f_B) C_k \sum_n e^{i(2\pi\mathbf{q} - \mathbf{k}, r_n)} = N (f_A - f_B) C_q,$$

так как $\sum_n \exp[i(2\pi\mathbf{q} - \mathbf{k}, r_n)] = N$, если $2\pi\mathbf{q} = \mathbf{k}$ и равна нулю, если $2\pi\mathbf{q} \neq \mathbf{k}$, то же самое следует сделать и с третьим членом. Окончательно

$$I = \left| A_1 + N \left[(f_A - f_B) C_q - \frac{2\pi}{\lambda} \langle f \rangle (\mathbf{S}, \mathbf{R}_q) \right] \right|^2. \quad (5.4.15)$$

Повторяя ранее сделанные рассуждения о разделении интенсивности правильного кристалла и диффузного рассеяния, можно написать

$$I = I_0 + I_d = |A_1|^2 + I_d.$$

Интенсивность диффузного рассеяния дается выражением

$$I_d = N^2 \left| (f_A - f_B)^2 C_q - \frac{2\pi}{\lambda} \langle f \rangle (S, R_q) \right|^2. \quad (5.4.16)$$

Коэффициенты R_k тесно связаны с коэффициентом разложения C_k , так как источники флюктуационных волн и волн смещений совпадают. Можно показать, что $R_k = \frac{a_k e_k}{k} C_k$.

Здесь e_k — единичный вектор в направлении k , a_k — коэффициент, не зависящий от величины k , но в анизотропных кристаллах зависящий от его направления.

Тогда для интенсивности диффузного рассеяния получаем

$$\begin{aligned} I_d &= N^2 |C_q|^2 \left(f_A - f_B - \frac{1}{\lambda} \frac{a_q}{q} \langle f \rangle (S, e_q) \right)^2 = \\ &= N \left(c_A c_B + \sum_{m \neq 0} c_A c_B \alpha_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, \rho_m)} \right) \left(f_A - f_B - \frac{1}{\lambda} \frac{a_q}{q} (S, e_q) \right)^2. \end{aligned} \quad (5.4.17)$$

После возведения в квадрат второй скобки уравнение (5.4.17) распадается на три члена. Первый из них дает интенсивность диффузного рассеяния — без учета размерного эффекта (это выражение совпадает с уравнением (5.4.7) полностью). Член, содержащий удвоенное произведение

$$2(f_A - f_B) \frac{1}{\lambda} \frac{a_q}{q} (S, e_q) \langle f \rangle,$$

носит название линейного размерного эффекта и, если при его вычислении пренебречь ближним порядком, в основном совпадает с линейным размерным эффектом, вычисленным Уорреном [6].

Последний член, содержащий $\left(\frac{1}{\lambda} \frac{a_q}{q} \langle f \rangle (S, e_q) \right)$, представляет собой квадратичный размерный эффект, зависящий от квадрата параметра искажений a_q^2 . Он совпадает с размерным эффектом, полученным в [7] при учете квадратичных членов при разложении по u_n , т. е. при разложении в ряд интенсивности, если положить $\alpha_i \equiv 0$ при $i > 1$. В расчетах, проведенных в [7] для размерного эффекта, как уже говорилось, не удалось учесть влияние наличия ближнего порядка на этот эффект, так как вычисление появляющихся в этом случае сумм чрезвычайно сложно. Метод флюктуационных волн позволил провести эти расчеты достаточно просто.

Линейный размерный эффект описывается осциллирующей функцией, размах осцилляций которой возрастает с ростом волнового вектора. Влияние наличия ближнего порядка искажает симметрию кривой. Квадратичный размерный эффект описывается функцией, растущей с ростом S и имеющей максимумы диффузного рассеяния около структурных узлов. Эта функция очень напоминает кривую интенсивности теплового диффузного рассеяния в зависимости от вектора рассеяния S . Поэтому, определяя из эксперимента a_q^2 , можно допустить ошибку, если недостаточно точно вводится поправка на тепловое диффузное рассеяние (см. § 5).

Большим преимуществом метода флюктуационных волн по сравнению с методом, используемым в [6] (см. уравнения (5.3.18)) является то, что размерный эффект характеризуется одним параметром a_q , а не совокупностью многих параметров β_i . Кроме того, параметр a_q можно легко оценить из самых общих соотношений теории упругости. Приведем без вывода его выражение:

$$a_q = \frac{1 + \sigma}{3(1 - \sigma)} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c},$$

где σ — коэффициент Пуассона, v — объем элементарной ячейки, c — концентрация.

§ 5. Методика определения интенсивности диффузного рассеяния кристаллами

Типичная схема установки для измерения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей кристаллом изображена на рис. 52. Пучок лучей, идущий от фокуса рентгеновской трубки Φ , попадает на плоский кристалл-монокроматор M_1 . Отраженный кристаллом M_1 уже монохроматический пучок лучей направляется на исследуемый объект M_2 , помещенный на столике рентгеновского гониометра (ГУР). В экваториальной плоскости ГУРа расходимость этого первичного пучка мала, так как определяется кривой отражения кристалла-монокроматора. Коллиматор K_1 служит для уменьшения вертикальной расходимости первичного пучка. Интенсивность рассеянного излучения регистрируется счетчиком C .

Исследуемый образец (кристалл) должен иметь плоскую отполированную грань, на которую падает первичный пучок и с которой выходит отраженный пучок (схема Брэгга). Кристалл юстируется на столике гониометра так, чтобы ось гониометра (след ее на рис. 52 обозначен буквой O) совпадала с плоскостью грани образца, а отраженный луч всегда лежал в экваториальной плоскости гониометра. Имеются в виду стандартные рентгеновские гониометры, в которых перемещение счетчика возможно только в экваториальной плоскости.

Как при измерениях теплового диффузного рассеяния (для получения, например, дисперсионных кривых), так и при изучении рассеяния, вызванного ближним порядком, для определения пара-

метров порядка приходится измерять диффузное рассеяние в различных точках обратного пространства. Положение кристалла (а следовательно, и входной грани) относительно падающего луча и положение счетчика подбираются в зависимости от того, в какой (каких) точке обратного пространства требуется измерить интенсивность. Эти положения легко рассчитать, если предварительно произвести построение соответствующего сечения обратной решетки и сферы распространения (рис. 34).

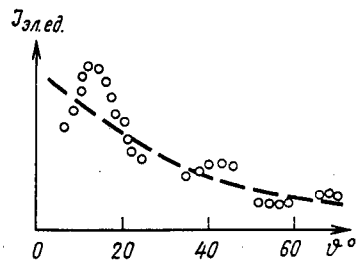


Рис. 51. Диффузное рассеяние сплавом Fe-Al; пунктирная кривая — лауэвский фон

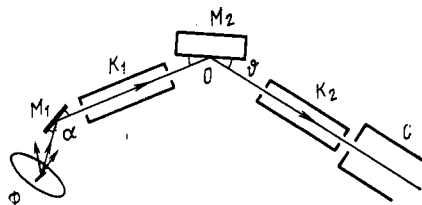


Рис. 52. Типичная схема хода рентгеновских лучей в установке для измерения интенсивности диффузного рассеяния: M_1 — кристалл-монократор; M_2 — образец; C — счетчик; K_1 и K_2 — коллиматоры; Φ — фокус трубки; O — след оси вращения образца

Счетчик регистрирует как собственное рассеяние образца, так одновременно космический фон и рассеяние воздухом. Эти два последних вклада паразитные, и их следует вычитать из измеряемой величины интенсивности. За поправку на рассеяние воздухом при наличии образца принимается половина рассеяния, измеренного в отсутствие образца, так как путь лучей в ГУРе в этом случае сокращается вдвое (существенно только рассеяние на пути первичного пучка). Рассеяние воздухом можно значительно уменьшить путем экранирования счетчика с помощью коллиматора K_2 . Космический фон измеряется с выключенной установкой.

В случае хорошо отожженных кристаллов чистых компонент или химических соединений собственное рассеяние есть сумма комптоновского и теплового диффузного рассеяния. При определении дисперсионных кривых рентгенографическими методами по максимумам теплового диффузного рассеяния комптоновское рассеяние является паразитным. Для кристаллов твердых растворов к комптоновскому и тепловому диффузному рассеянию добавится рассеяние, обусловленное разностью атомных факторов компонент сплава и размерным эффектом. При изучении ближнего порядка первые две компоненты уже должны рассматриваться

паразитными. При работе с поликристаллическими образцами к числу паразитных компонент относится и двойное брэгговское рассеяние, интенсивность которого в этом случае отлична от нуля для любых $\sin\theta/\lambda$ (см. гл. 4, § 3). Эти паразитные компоненты обычно рассчитываются теоретически.

Однако исключение теоретически рассчитанных паразитных компонент фона и дальнейшее вычисление из полученных значений интенсивности искомых параметров кристалла (констант упругости, дисперсионных кривых) возможно лишь в том случае, если экспериментально найденные значения интенсивности будут выражены в абсолютных единицах.

Для перехода от относительных измерений к абсолютным предварительно производят на той же установке относительные измерения стандартного вещества, для которого величину интенсивности можно рассчитать в абсолютных единицах. Сопоставляя измеренные и вычисленные значения интенсивности, можно определить константу абсолютизации. За единицу интенсивности в абсолютной шкале обычно принимают интенсивность рассеяния одним электроном. Эти единицы называют электронными.

Если кристалл имеет форму пластины достаточно большой толщины и размеров и при измерении интенсивности рассеяния соблюдается условие, что падающий и отраженный лучи образуют равные углы с поверхностью образца, то интенсивность отражения

$$\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{S_0}{2\mu_1} n I_1 \frac{1 + \cos^2 2\theta_1 \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\alpha} d\tau, \quad (5.5.1)$$

где \mathcal{J}_1 и \mathcal{J}_0 — интенсивности рассеянного и падающего пучков, выраженные в любых одинаковых единицах, S_0 — сечение первичного пучка, а μ_1 — коэффициент поглощения, $S_0/2\mu_1$ учитывает реальный рассеивающий объем кристалла, n — число атомов в единице объема, $n = A\rho_1/M_1$, где A — число Авогадро, ρ_1 — плотность, а M_1 — атомный вес кристалла, I_1 — интенсивность рассеяния одним атомом кристалла, выраженная в абсолютных электронных единицах. Множитель, зависящий от углов θ_1 и α есть множитель поляризации (см. гл. 1), $d\tau$ — объем обратного пространства, излучение от которого попадает в счетчик при заданной установке кристалла и счетчика, он учитывает всегда существующую расходимость падающего пучка и угловые размеры щелей счетчика (углы, под которыми видна из оси гониометра щель счетчика). Очевидно, $d\tau$ должно быть мало по сравнению с объемом элементарной ячейки в обратном пространстве, так как только тогда внутри этого объема I_1 можно считать постоянной.

В выражении (5.5.1) I_1 есть та величина, которую требуется определить, так как именно она входит в формулы гл. 4 и 5.

Аналогичное выражение можно написать и для интенсивности рассеяния стандартным веществом

$$\mathcal{J}_2 = \mathcal{J}_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{S_0}{2\mu_2} I_2 \frac{1 + \cos^2 2\theta_2 \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\alpha} d\tau, \quad (5.5.2)$$

где I_2 — интенсивность рассеяния единицы объема стандарта. \mathcal{J}_0 и $d\tau$ в формулах (5.5.1) и (5.5.2) совпадают, так как измерения образца и стандарта проводятся на одной и той же установке в одинаковых условиях.

В качестве стандарта обычно берут аморфные вещества, и \mathcal{J}_2 измеряют при больших $\frac{\sin \vartheta_2}{\lambda}$, где уже не сказываются эффекты

меж- и внутримолекулярной дифракции. В этом случае рассеяние отдельными атомами можно считать независимыми. Тогда

$$I_2 = N(\sum n_i f_i^2 + \sum n_i I_{ik}) = NI_{2M},$$

где N — число молекул в единице объема, n_i — число атомов заданного сорта i в молекуле, f_i — атомный фактор, I_{ik} — комптоновское рассеяние одного атома, I_{2M} — интенсивность рассеяния одной молекулой стандарта.

Тогда, измерив \mathcal{J}_2 при каком-либо достаточно большом угле ϑ_2 , из формулы (5.5.2) можно определить $\mathcal{J}_0 d\tau$. Подставив полученное таким образом выражение для $\mathcal{J}_0 d\tau$ в (5.5.1), получим

$$I_1 = \frac{\mathcal{J}_1}{\mathcal{J}_2} I_{2M} \frac{(\rho_2/\mu_2 M_2)}{(\rho_1/\mu_1 M_1)} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta_2 \cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\vartheta_1 \cos^2 2\alpha}. \quad (5.5.3)$$

Измерения интенсивности рассеяния стандартом обычно ведутся под одним углом рассеяния $2\vartheta_2$, в то время как измерения диффузного рассеяния образца проводятся при многих углах $2\vartheta_1$. Поэтому формулу (5.5.3) удобнее переписать в виде

$$I_1 = \frac{\mathcal{J}_1}{\mathcal{J}_2} \mathcal{K} \frac{1}{1 + \cos^2 2\vartheta_1 \cos^2 2\alpha}, \quad (5.5.4)$$

объединив все не зависящие от угла ϑ_1 члены формулы (5.5.3) в одну константу абсолютизации \mathcal{K} . Величину \mathcal{K} можно заранее вычислить для данного образца и установки, а затем, пользуясь формулой (5.5.4), легко перейти от измеренных значений \mathcal{J}_1 к абсолютным I_1 для любого угла рассеяния $2\vartheta_1$.

Из вычисленного согласно (5.5.4) экспериментального значения интенсивности, теперь уже можно исключить такие паразитные компоненты, как комптоновское рассеяние, и тепловой диффузный фон и тому подобное, которые теоретически также вычисляются в электронных единицах.

Рассмотренный метод измерения интенсивности диффузного фона, исключения паразитных компонент и приведения к электронным единицам является общепринятым и применяется как при работе с монокристаллами, так и с поликристаллическими образцами.

Глава шестая

ФАКТОР ФОРМЫ. РАССЕЯНИЕ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

§ 1. Форма узлов обратной решетки

В третьей главе для кристалла в форме параллелепипеда мы получили выражение функции Лауэ в обратном пространстве

$$\mathcal{L} = \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \frac{\sin^2 N_3 \pi \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}, \quad (6.1.1)$$

где N_1, N_2, N_3 — число элементарных ячеек вдоль ребер параллелепипеда, а ξ, η, ζ — координаты в обратном пространстве.

Проанализируем более подробно функцию Лауэ и найдем связь между шириной интерференционного максимума в обратном пространстве и шириной соответствующего рефлекса, зафиксированного на фотопленке или ленте самописца при работе с дифрактометром.

Интерференционная функция имеет максимумы при целочисленных значениях ξ, η, ζ , причем $\xi=h, \eta=k$ и $\zeta=l$, где hkl — индексы узла обратной решетки. Полуширина основных максимумов в основании вдоль осей ξ, η, ζ равна

$$\Delta \xi = \frac{1}{N_1}, \quad \Delta \eta = \frac{1}{N_2}, \quad \Delta \zeta = \frac{1}{N_3}, \quad (6.1.2)$$

так как первый минимум (по отношению к соответствующему основному максимуму) наблюдается при условии $N_1 \pi \xi = N_1 \pi h \pm \pi$, откуда $\Delta \xi = \xi - h = 1/N_1$.

Соотношения (6.1.2) определяют форму узлов обратной решетки при заданной форме кристалла*. Существенно, что форма и размеры всех узлов обратной решетки данного кристалла одинаковы, т. е. не зависят от положения узла в обратном пространстве. Вместе с тем ширина дифракционных максимумов, наблюдаемых на рентгенограммах, растет с ростом угла ϑ .

Рассмотрим отражение от системы плоскостей $(h00)$ для кристалла, принадлежащего к ортогональной сингонии. Очевидно,

$$2\Delta\vartheta = \frac{\Delta H \lambda}{\cos \vartheta} = \frac{\lambda}{\mathcal{D} \cos \vartheta}, \quad (6.1.3)$$

так как

$$\frac{|s - s_0|}{\lambda} = H_{\xi 00} = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}, \quad H_{\xi 00} = \xi a_1^*$$

и $\mathcal{D} = \frac{N_1}{a_1}$ (\mathcal{D} — размер кристалла вдоль направления x).

* Можно показать в самом общем виде, что форма узла обратной решетки определяется трансформантой Фурье формы кристалла [1].

Наглядно представить причины возрастания $\Delta\theta$ с ростом угла θ можно, рассмотрев рис. 53. Пусть узел $h_2k_2l_2$ находится где-то вблизи сферы Эвальда. Так как узел имеет конечные размеры, то отражение будет наблюдаться при повороте кристалла в некотором интервале углов $\pm\epsilon$. Поворот кристалла обеспечивается, как правило, условиями съемки. При съемке дебаграмм наличие в

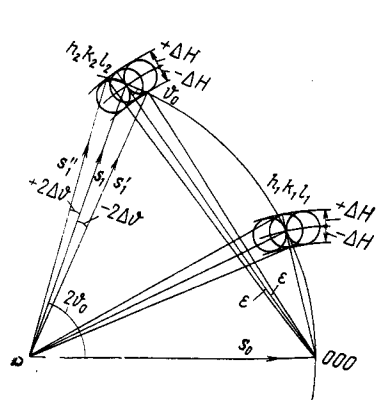


Рис. 53. К выводу связи между величинами размытия узлов обратной решетки и дифракционных максимумов на фотопленке: 000 — нулевой узел обратной решетки; P — центр сферы Эвальда. Сферы радиуса ΔH изображают узлы обратной решетки при трех положениях кристалла (для простоты не указана сфера радиуса ΔH у 000)

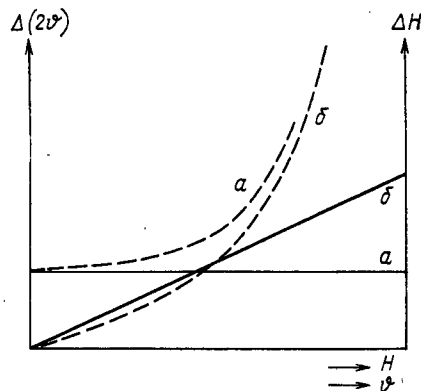


Рис. 54. Зависимость $\Delta H = \varphi(H)$ (сплошные кривые) и $\Delta(2\theta) = \varphi(\theta)$ (пунктир) при наличии в образце блоков малых размеров (а) и микронапряжений (б); каждая кривая дана в своем произвольном масштабе

образце большого числа по-разному ориентированных кристалликов эквивалентно вращению образца вокруг нулевого узла обратной решетки. При получении рентгенограмм от монокристалла расходимость падающего пучка или колебания (при методе вращения) обеспечивают тот же эффект. При этом ширина максимума, фиксируемого на ленте самописца, будет определяться углом между крайними векторами s_1' и s_1'' : из рисунка сразу видно, что $\Delta(2\theta) = \frac{\Delta H \lambda}{\cos \theta_0}$.

Ширина дифракционного максимума определяется практически лишь шириной области рассеяния вдоль вектора обратной решетки \mathbf{H} и не зависит от размытия узла вдоль двух других направлений*. При одинаковом размытии всех узлов обратной решетки вдоль вектора \mathbf{H} переход от обратного пространства к простран-

ву углов рассеяния (θ или 2θ) приводит к возрастанию размытия рефлекса с ростом угла θ_0 по закону $1/\cos \theta_0$ (рис. 54).

Определив из расширения линий на рентгенограмме сечение различных узлов обратной решетки вдоль вектора \mathbf{H} , можно определить размеры кристалла по различным направлениям. Например, если кристалл велик во всех направлениях, то узлы обратной решетки представляют собой практически геометрические точки, а если кристалл имеет форму тонкого круглого цилиндра, то узлы обратной решетки имеют форму тонких дисков, плоскость которых перпендикулярна оси цилиндра. Расширение линий,

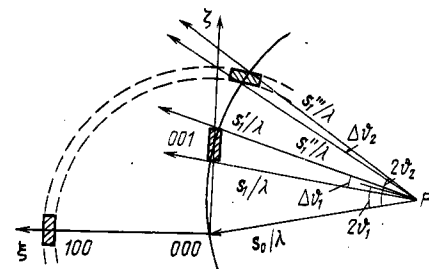


Рис. 55. Связь между формой и размерами узла обратной решетки и шириной рефлекса на рентгенограмме: P — центр сферы Эвальда; положение узла (001) в неотражающем положении не показано

полученных отражением от разных систем атомных плоскостей, может быть различным. На рис. 55 представлены два узла обратной решетки от маленького кристалла, имеющего форму диска (ось диска совпадает с направлением оси z). Каждый из узлов последовательно выводится на сферу Эвальда. Видно, что, хотя угол отражения для узла $[100]$ больше, ширина максимума для него будет меньше, чем для узла $[001]$.

Если вместо кристалла возьмем цепочку атомов (т. е. положим, что $N_2 = N_3 = 1$, а N_1 — велико), то интерференционная функция будет отлична от нуля при $\xi = h$ и любых η и ζ , т. е. обратная решетка будет состоять из системы параллельных плоскостей, перпендикулярных оси цепочки (рис. 56). Если объект представляет собой одну атомную сетку (т. е. $N_3 = 1$, а N_1 и N_2 велики), то интерференционная функция отлична от нуля вдоль системы прямых (штабов), перпендикулярных к плоскости объекта (рис. 57).

Картину, наблюдаемую на рентгенограмме от подобных объектов, можно получить, если рассмотреть области пересечения сферы распространения и максимумов интерференционной функции. Например, если луч падает на цепочку атомов, то плоскости, в которых интерференционная функция отлична от нуля, пересекут сферу распространения по кругам, и рассеянные лучи образуют систему коаксиальных конусов. Тогда при съемке неподвижного объекта в монохроматическом излучении на фотопленке появится система линий. Дифракцию от такого линейного объекта называют одно-

* Исключение — нулевой узел обратной решетки (см. с. 120).

мерной. При съемке в монохроматическом излучении неподвижного объекта, представляющего собой одну атомную сетку, получим на рентгенограмме отдельные пятна, так как линии, в которые вырождается обратная решетка, пересекают сферу распро-

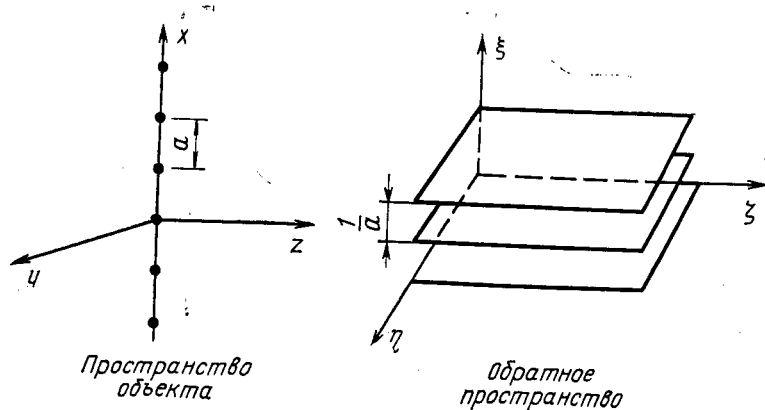


Рис. 56. Обратная решетка для линейной цепочки атомов

странения в точках. Если съемка ведется в белом излучении, то на рентгенограмме будет присутствовать система линий. Если объект состоит из нескольких атомных слоев (N_3 мало, но больше единицы, N_1 и N_2 велики), эти линии уже не будут сплошными. Дифракцию от таких плоских объектов называют двухмерной.

Картины одномерной и двухмерной дифракции при рассеянии рентгеновских лучей часто приходится наблюдать при изучении старения сплавов. При старении процессу выделения новой фазы часто предшествует подготовительный период образования внутри исходного кристалла твердого раствора линейных образований или тонких пластин, состоящих из одного или нескольких атомных слоев с концентрацией компонент, отличной от средней концентрации твердого раствора (зоны Гинье — Престона [1]).

Пусть какая-либо атомная плоскость в кристалле нормального размера целиком заполнена атомами сорта B с атомным фактором f_B , а остальные плоскости заполнены атомами сорта A с атомным фактором f_A . Для расчета интерференционной картины такой объект можно себе представить состоящим из двух частей: 1) кристалл, целиком состоящий из атомов сорта A (обозначим амплитуду рассеянной им волн A_1); 2) одна атомная плоскость, заполненная атомами с рассеивающей способностью $f_B - f_A$ (амплитуда волны, рассеянной этой плоскостью A_2). Общая амплитуда рассеяния будет равна $A_1 + A_2$. Однако A_1 отлично от нуля только в структурных максимумах. Тогда, повторяя рассуждения, приведенные в главе 5 § 4, увидим, что вне структурных максимумов интенсивность рассеяния целиком определяется только величиной A_2^2 (см. гл. 8, § 3). В результате от такого объекта получим дифракци-

онную картину, представляющую собой простое наложение картины двумерной дифракции (член A_2^2) на обычную картину трехмерной дифракции. Конечно, одна атомная плоскость (цепочка) при съемке рентгенограммы не может дать достаточную интенсивность, чтобы ее можно было обнаружить на опыте, но таких зон в кри-

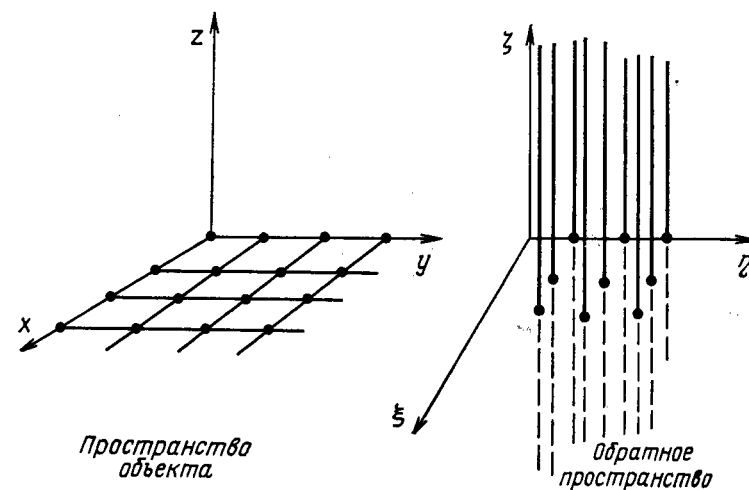


Рис. 57. Обратная решетка для плоской сетки

сталле много. Зоны эти располагаются по определенным кристаллографическим плоскостям, а расстояния между ними меняются беспорядочно. Тогда надо складывать интенсивности рассеяния от таких плоскостей, и на рентгенограмме получаются достаточно интенсивные картины одномерной или двумерной дифракции.

Экспериментально можно определять направление, форму и длину таких диффузных максимумов. Для этого надо снимать серию рентгенограмм с узким пучком падающих лучей от неподвижного кристалла при последовательных его поворотах через $1-2^\circ$ и фиксировать положение кристалла, при котором исчезает соответствующее дифракционное пятно. Схема изменения ориентировки кристалла при определении ширины узла обратной решетки вдоль какого-либо направления аналогична описанной в гл. 4 (рис. 34). Формулы для перехода от координат пятна на рентгенограмме к соответствующей точке в обратном пространстве даны в приложении.

Использование нулевого узла обратной решетки позволяет с помощью одной рентгенограммы определять некоторые размеры малого объекта, например, включения второй фазы при распаде твердого раствора. Пусть объект является дискообразным вклю-

чением в матрицу кристалла. Расположим кристалл так, что падающий луч распространяется параллельно плоскости диска (рис. 58).

Так как диск тонкий, соответствующий ему нулевой узел обратной решетки имеет форму тонкого длинного цилиндра. Ширина цилиндра определяется диаметром диска. Во всех направлениях, определяемых пересечением сферы Эвальда с нулевым узлом, будут распространяться рассеянные лучи, и на рентгенограмме возникнет штрих, длина которого будет равна AA' . Из рис. 58 видно, что ширина штриха d связана с углом 2θ соотношением

$$\frac{d}{2} = \frac{1}{\lambda} (1 - \cos 2\theta) = \frac{2 \sin^2 \theta}{\lambda}.$$

Значения θ находятся из размера штриха на рентгенограмме. Зная диаметр штриха d , легко найти число узлов M прямой решетки в плоскости диска, т. е. диаметр диска. По длине штрихов у ненулевых узлов решетки (при покачивании кристалла или его повороте) — находится толщина диска.

§ 2. Малоугловое рассеяние

Каждый узел обратной решетки расширяется с уменьшением размера кристалла. Расширяется и нулевой узел ($H=0$), и к нему применимо все сказанное в предыдущем параграфе.

Однако нулевой узел обладает и некоторыми преимуществами по сравнению с прочими узлами. Во-первых, при $\theta=0$ $\text{tg } \theta=0$, а поэтому нулевой узел не размывается за счет микронапряжений (т. е. за счет наличия в образце вариаций межплоскостного расстояния d). Во-вторых, в нулевом узле обратной решетки интерференционный максимум наблюдается всегда, независимо от внутренней структуры объекта, так как разность хода для волн, рассеянных атомами, расположенными как угодно внутри объекта, при $S \rightarrow 0$ равен нулю. Это значит, что нулевой интерференционный максимум наблюдается и для аморфных объектов. Размеры этого максимума определяются размерами объекта. Например, объект в виде палочки с равномерно распределенной электронной плотностью ρ дает в обратном пространстве интерферен-

ционную функцию в виде пластинки, толщина которой определяется длиной палочки, а размеры в плоскости пластинки — толщиной палочки. Эта пластинка будет соответствовать узлу $h=0$, а другие плоскости с $h=1$, $h=2$ и т. д. исчезнут, если нет периодического изменения плотности внутри палочки.

Исследование нулевого узла связано с определенными экспериментальными трудностями. Дело в том, что первичный пучок в обычных условиях получения рентгенограммы имеет расходимость большую, чем расходимость, определяемую дифракционным расширением нулевого узла. Интерференционный максимум «тонет» в первичном пучке. Однако сейчас разработаны камеры, позволяющие проводить соответствующие исследования [2—5].

Расширение нулевого узла обратной решетки и вызванное этим рассеяние под углами $\theta < 1^\circ$ получило название рассеяния под малыми углами, кратко МУР. МУР широко используется для определения размера макромолекул (молекул белков), определения формы и количества выделений (сегрегаций) в твердых растворах.

Амплитуда волны, рассеянной в любом направлении и отнесенная к амплитуде рассеяния одним электроном, есть

$$A(S) = \int_V \rho(xyz) e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r)} d\tau. \quad (6.2.1)$$

Уравнение (6.2.1) можно переписать в другом виде, если исследовать лишь область в непосредственной близости от какого-либо узла обратной решетки:

$$A(S) = \rho \int_V e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(S, r)} d\tau. \quad (6.2.2)$$

Переходя к уравнению (6.2.2), мы заменили $\rho(xyz)$ постоянной величиной. Вблизи нулевого узла обратной решетки эта постоянная равна средней плотности электронов в решетке. Подобную замену можно было сделать, так как разность фаз волн, рассеянных всеми элементарными ячейками точно в направлении любого интерференционного максимума, равна нулю, а для направления, близкого к интерференционному максимуму, мала, так что точное распределение $\rho(xyz)$ не имеет значения.

Каждый структурный максимум можно рассматривать как результат рассеяния рентгеновских лучей на одном синусоидальном распределении электронной плотности в кристалле

$$\rho = \frac{1}{v} \sum_m F_m e^{2\pi i(H_m, r)}.$$

Поэтому, определяя интенсивность вблизи узла номера m , из [всех членов суммы можно взять член $\frac{1}{v} F_m e^{2\pi i(H_m, r)}$. Вектор S в уравнении

(6.2.1) можно представить как $\frac{\mathbf{S}}{\lambda} = \mathbf{H}_m + \mathbf{R}_m$, где \mathbf{R}_m есть расстояние от узла обратной решетки \mathbf{H}_m до точки в обратной решетке, в которой измеряется интенсивность. Тогда

$$A(\mathbf{S}) = \frac{1}{v} \int F_m e^{2\pi i(\mathbf{H}_m \cdot \mathbf{r})} e^{-2\pi i(\mathbf{H}_m + \mathbf{R}_m \cdot \mathbf{r})} d\tau = \frac{F_m}{v} \int e^{-2\pi i(\mathbf{R}_m \cdot \mathbf{r})} d\tau.$$

Для $\mathbf{H}_m = 0$, очевидно, $\mathbf{R}_m = \mathbf{S}$ и $\frac{F_m}{v} = \frac{\sum Z_k}{v} = \langle \rho \rangle$, где Z_k — число электронов в атоме номера k в ячейке, и суммирование ведется по всем атомам элементарной ячейки.

На использовании соотношения (6.2.2) основан метод определения размера малых рассеивающих объектов по кривым распределения интенсивности вблизи нулевого узла обратной решетки.

Представим себе, что объектом исследования является макроскопический объект с электронной плотностью ρ_0 , в который хаотически вкраплены маленькие частицы с электронной плотностью ρ_1 . Мысленно такой объект можно заменить системой, состоящей из области 1 без вырезов с равномерной электронной плотностью ρ_0 , и области 2 из частиц с электронной плотностью $(\rho_1 - \rho_0)$.

Рассеяние на области 1 в нулевом узле решетки представляет собой чрезвычайно узкий пучок, так как размеры этой области велики. Частицы из области 2, наоборот, малы и дадут заметное МУР. Их можно считать рассеивающими независимо, т. е. рассматривать результирующую интенсивность, как сумму интенсивностей, рассеянных каждой частицей (если число частиц не слишком велико, то можно предположить, что они хаотически распределены в объеме объекта).

Амплитуда волны, рассеянной каждой такой частицей,

$$A(\mathbf{S}) = (\rho_1 - \rho_0) \int e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})} d\tau. \quad (6.2.3)$$

Пусть на частицу объема v падает рентгеновское излучение вдоль оси z . Рассмотрим рассеяние вблизи нулевого узла обратной решетки. При $\theta \rightarrow 0$ $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0$ можно считать перпендикулярным к оси z , тогда

$$(\mathbf{S}, \mathbf{r}) = Sx. \quad (6.2.4)$$

Поместим начало координат (рис. 59) в центр массы частицы и разобьем ее на тонкие диски (толщина dx), перпендикулярные к оси x . Площадь каждого из дисков — $\sigma(x)$. Тогда

$$A(\mathbf{S}) = (\rho_1 - \rho_0) \int \sigma(x) e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} Sx} dx. \quad (6.2.5)$$

Разложим в уравнении (6.2.5) сомножитель $e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} Sx}$ в ряд, ограничиваясь, ввиду малости S ($S = 2\sin\theta \rightarrow 0$), первыми тремя членами разложения.

Тогда

$$\frac{A(\mathbf{S})}{\rho_1 - \rho_0} = \int \sigma(x) dx - \frac{2\pi i S}{\lambda} \int \sigma(x) x dx - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \int \sigma(x) x^2 dx. \quad (6.2.6)$$

Очевидно, что $\int \sigma(x) x dx = 0$, так как начало координат помещено в центр частицы, и $\int \sigma(x) dx = v$, где v — объем частицы.

Введем так называемый радиус инерции частицы \mathcal{R}_0 , который определяется как $\mathcal{R}_0^2 = \frac{\int \sigma(x) x^2 dx}{v}$ (в частности, для сферической частицы $\mathcal{R}_0 = a\sqrt{1/5}$, где a — радиус частицы).

Тогда уравнение (6.2.6) можно переписать в виде

$$A(\mathbf{S}) = (\rho_1 - \rho_0) v \left(1 - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \mathcal{R}_0^2 \right) = v(\rho_1 - \rho_0) e^{-\frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \mathcal{R}_0^2}. \quad (6.2.7)$$

Выражение для интенсивности, если обозначить $v^2(\rho_1 - \rho_0)^2$ как n^2 , запишется в виде

$$I(\mathbf{S}) = n^2 e^{-\frac{4\pi^2 S^2}{\lambda^2} \mathcal{R}_0^2}. \quad (6.2.8)$$

Если в просвечиваемом объеме вкраплено N одинаковых и одинаково ориентированных частиц, то суммарная интенсивность

$$I(\mathbf{S}) = N n^2 e^{-\frac{4\pi^2 S^2}{\lambda^2} \mathcal{R}_0^2}.$$

В общем случае частицы ориентированы произвольным образом друг относительно друга, а следовательно, и относительно первичного пучка. Если частицы не сферические, то радиус инерции \mathcal{R}_0 будет зависеть от ориентировки частицы относительно первичного пучка. Поэтому вводят понятие среднего значения радиуса инерции

$$\langle \mathcal{R}_0 \rangle^2 = \frac{1}{3} \frac{\int r^2 dv}{v}.$$

Окончательное выражение для интенсивности рассеяния N хаотически распределенными частицами запишется в виде

$$I(S) = Nn^2 e^{-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} S^2 \langle r_0^2 \rangle}.$$

Построив зависимость $\ln I(S) = \varphi(S^2)$ (рис. 60), получим прямую. Тангенс угла наклона этой прямой определяет радиус инерции частиц. Величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, позволяет определять общее число частиц, если известны их плотность и объем. Если в объеме имеется набор частиц различных размеров, зависимость $\ln I = \varphi(S^2)$ уже не будет прямолинейной. В настоящее время разработаны различные способы определения функции распределения частиц по экспериментально полученной зависимости $I(S) = f(S)$ [6].

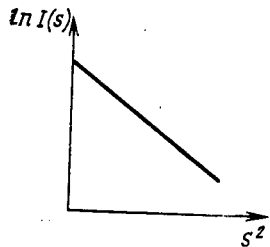


Рис. 60. Зависимость $\ln I(S)$ для малоуглового рассеяния от S^2

Используя МУР, можно, к примеру, определять размеры макромолекулы белков в растворах, а также исследовать и форму молекул, если создать текстуру в их расположении. МУР также применяется при исследовании выделений в твердых растворах при старении сплавов, при исследовании пор и трещин в твердых телах, полученных спеканием. Так, если на рентгенограммах стареющих сплавов в области малых углов наблюдается четкое кольцо, то это свидетельствует о том, что в матрице сплава возникают сферические частицы, обогащенные одним из компонентов сплава. Они окружены областями, обедненными этим компонентом. Пусть обогащенная часть выделения имеет радиус R_1 , а все выделение — R_2 .

Амплитуду МУР для такого объекта можно записать в виде

$$A(S) = (\rho_2 - \rho_0) \int_{\frac{4}{3}\pi R_2^3} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r)} dv + (\rho_1 - \rho_2) \int_{\frac{4}{3}\pi R_1^3} e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r)} dv.$$

Согласно (6.2.8)

$$A(S) = \frac{4}{3} \pi R_2^3 (\rho_2 - \rho_0) e^{-\frac{2\pi^2}{\lambda^2} S^2 R_2^2} + \frac{4}{3} \pi R_1^3 (\rho_1 - \rho_2) e^{-\frac{2\pi^2}{\lambda^2} S^2 R_1^2}.$$

Внутри частицы выполняется условие

$$(\rho_1 - \rho_0) \frac{4}{3} \pi R_1^3 = (\rho_0 - \rho_2) \frac{4}{3} \pi (R_2^3 - R_1^3),$$

откуда

$$(\rho_1 - \rho_2) v_{R_1} = -(\rho_2 - \rho_0) v_{R_2}.$$

Окончательно для амплитуды рассеяния получим

$$A(S) = (\rho_2 - \rho_0) v_{R_2} \left(e^{-\frac{2\pi^2}{\lambda^2} S^2 R_2^2} - e^{-\frac{2\pi^2}{\lambda^2} S^2 R_1^2} \right).$$

Это выражение обращается в нуль при $S = 0$ и $S \rightarrow \infty$ и проходит через максимум для

$$S_{\max} = \sqrt{\frac{\ln R_{01}^2 - \ln R_{02}^2}{\frac{2\pi^2}{\lambda^2} (R_{01}^2 - R_{02}^2)}},$$

что объясняет характерные черты картины, наблюдаемой на рентгенограммах. Зная S_{\max} , т. е. положение максимума на рентгенограмме, можно примерно оценить радиус частиц.

Большое число работ было проведено по исследованию методом МУР дефектов строения кристаллов, вызванных пластической деформацией. Дело в том, что краевые дислокации приводят к некоторому изменению электронной плотности. Винтовые дислокации при учете отступлений от закона Гука (нелинейная теория упругости) приводят также к появлению изменения плотности вблизи линий дислокации. Кроме того, пластическая деформация всегда связана с появлением вакансий и дальнейшей их коагуляцией, т. е. с образованием пор и трещин, размеры которых превышают атомные лишь на 1—2 порядка. Все это должно вызывать появление МУР в деформированных кристаллах.

В настоящее время показано, что в процессе пластической деформации может существенно меняться интенсивность двойного брэгговского рассеяния, также наиболее интенсивного вблизи нулевого узла решетки. Этот последний эффект по крайней мере на порядок выше, чем эффекты в малоугловом рассеянии, вызванные изменением электронной плотности в ядре дислокаций.

§ 3. Двойное брэгговское рассеяние (ДБР)

Монокристалл обычно состоит из большого числа мозаичных блоков, слегка повернутых друг относительно друга на весьма малые углы. После даже небольшой пластической деформации эти углы возрастают от минут до градусов.

Пусть рентгеновский луч падает на мозаичный кристалл (рис. 61), отражается от плоскости hkl какого-либо блока 1 и попадает на фотопленку в точке L (брэгговское пятно). Если на своем пути этот луч встречает второй блок 2, ориентированный точно так же, как первый, то часть его энергии отражается в направлении первичного пучка. Такой дважды отраженный луч попадает в центральное пятно. При изменении ориентировки блока 2 относительно блока 1 двойное отражение сохраняется только, если угол падения луча на плоскость hkl второго блока остается неиз-

менным, т. е. только при поворотах блока 2 вокруг оси AB . Лучи, отраженные от блока 2, при его вращении вокруг оси AB^* , выходят из плоскости чертежа и перемещаются по образующей конуса, осью которого является линия AB . Однако в монокристалле блоки повернуты друг относительно друга на малые углы, поэтому на пленке около центрального пятна возникают фактически лишь короткие штрихи, перпендикулярные к линии, соединяющей центральное пятно с лауэвским пятном (рис. 62).

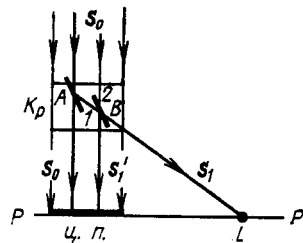


Рис. 61. Схема, иллюстрирующая возникновение двойного брэгговского рассеяния: K — кристалл; PP — фотопленка; s_0 — падающий луч; s_1 — луч, испытавший однократное отражение; s_1' — луч, испытавший двукратное отражение; ц. п. — центральное пятно рентгенограммы; 1, 2 — отражающие блоки; L — пятно Лауэ

Так как в кристалле обычно много блоков, то если возникает брэгговское отражение (пятно L), то весьма вероятно появление двойного брэгговского луча. При деформировании монокристалла развертка блоков растет, и штрихи двойного брэгговского рассеяния удлиняются.



Рис. 62. Схема рентгенограммы со штирхом двойного брэгговского рассеяния у центрального пятна; L — лауэвское пятно

Кроме того, возможно возникновение двойного отражения от плоскостей с разными индексами hkl . Это дает дополнительный вклад в рассеяние, но уже не под малыми углами. Известен давно описанный Ренингером случай появления подобного двойного рассеяния в алмазе. Отражение от плоскостей с индексами (222) запрещено в алмазе ($F_{222}=0$), однако при определенных ориентировках кристалла алмаза падающего луча за счет двойного отражения от плоскостей (331) и $(\bar{1}\bar{1}1)$ или $(\bar{1}\bar{1}1)$ и (331) возникает дифракционный луч, который составляет с первичным лучом угол $2\theta_{222}$. Это явление получило в динамической теории рассеяния название окольного возбуждения.

* Или, точнее, возникающие от разных блоков, повернутых на разные углы вокруг оси AB .

При работе с поликристаллами всегда будет наблюдаться двойное брэгговское рассеяние. В мелкозернистом поликристалле имеется набор кристаллов, повернутых произвольным образом относительно любых осей, а поэтому возникает полный набор (при данной длине волны падающего излучения) основных и двойных брэгговских отражений, полученных как за счет отражения от идентичных плоскостей, так и от плоскостей с другими индексами hkl . В данном случае возможны любые повороты второго блока

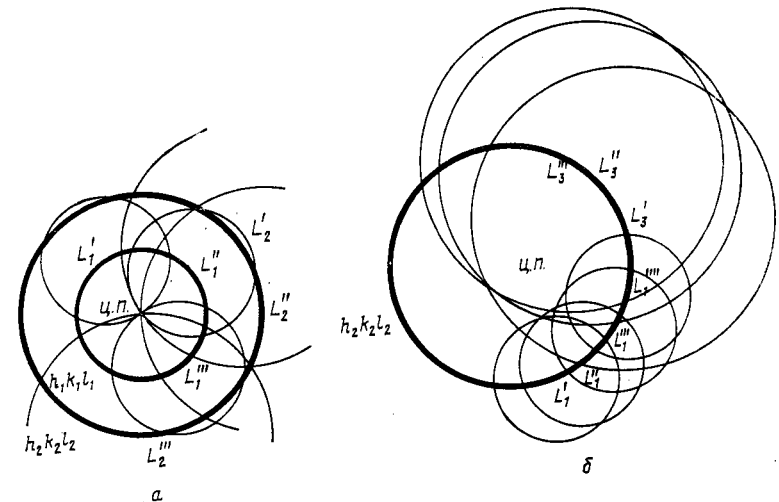


Рис. 63. Сечение конусов ДБР с фотопленкой для поликристаллических образцов: а — при отражении от идентичных плоскостей; б — при отражении от плоскостей с разными hkl ; $h_2 k_2 l_2$ — дебаевский конус (лучи, попадающие в точки); $L'_1 L''_1 L'''_1$ — дают двойное брэгговское отражение от плоскостей $h_1 k_1 l_1$, а лучи $L'_3 L''_3 L'''_3$ — от плоскостей $h_3 k_3 l_3$

относительно падающего на него луча при фиксированном угле падения θ_{hkl} , а следовательно, должны возникать дифракционные конусы двойного брэгговского рассеяния, дающие вклад не только под малыми углами.

На рис. 63, а показана схема возникновения двойного брэгговского рассеяния на дебаеграмме вблизи центрального пятна для отражения от идентичных плоскостей. Жирные кривые соответствуют обычным дебаевским конусам, тонкие — конусам двойного, брэгговского рассеяния, причем каждый из лучей (L_1 , L'_1 , L''_1 и т. д.) дебаевского конуса дает свой конус двойного брэгговского рассеяния.

Можно видеть, что так как конусы двойного брэгговского рассеяния проходят через центральное пятно, то плотность заполнения

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА БЛОКОВ
И ВЕЛИЧИНЫ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ§ 1. Влияние размера блоков
и величины микродеформаций
на ширину дифракционных максимумов

ния ими плоскости чертежа монотонно падает при удалении от центрального пятна. Это означает, что интенсивность двойного брэгговского рассеяния от однотипных плоскостей монотонно падает с ростом угла рассеяния Φ .

На рис. 63,б приведена подобная картина для двойного отражения от плоскостей с разными hkl . В этом случае конусы двукратного отражения уже не проходят через центральное пятно и можно ожидать появления усиления интенсивности двойного брэгговского рассеяния для некоторых углов рассеяния. В резуль-

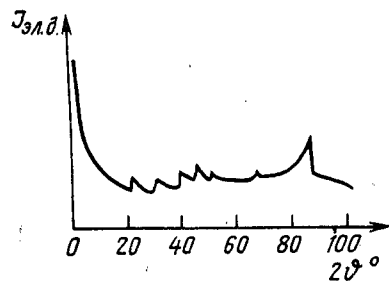


Рис. 64. Теоретически рассчитанная кривая интенсивности двойного брэгговского рассеяния для поликристаллического образца меди при съемке на $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ -излучении [7]; максимумы на кривой попадают в области углов рассеяния, соответствующих внутренним огибающим конусов двойного брэгговского рассеяния (например, огибающие конусов с центрами $L'_1 L''_1 L'''_1$ и $L'_3 L''_3 L'''_3$)

тате для поликристаллов двойное брэгговское рассеяние наблюдается для любых углов рассеяния от нуля до 180° (в углах 2θ), хотя под малыми углами и в этом случае рассеяние будет наиболее интенсивным. Уоррен в работах [7, 8] рассчитал фон, получающийся за счет двойного рассеяния в поликристаллах. На рис. 64 результаты этого расчета приводятся в виде кривой, полученной на конкретном примере поликристалла меди.

Как уже говорилось, интенсивность двойного брэгговского рассеяния на порядок выше, чем МУР, вызванное другими дефектами, созданными в металле пластической деформацией. Следовательно, раньше чем применять для исследования деформированных кристаллов МУР, необходимо исключить двойное брэгговское рассеяние. Для этого надо либо исключить появление всех основных рефлексов, но это возможно лишь при работе с идеальным монокристаллом (что означает отказ от исследования пластической деформации), либо использовать длины волн, для которых нельзя получить брэгговских максимумов, т. е. волн с $\lambda > 2d$. Но тогда при исследовании деформации, например, меди надо работать на излучении Al , что представляет большие экспериментальные трудности.

В последнее время разработаны методы, позволяющие использовать само ДБР для изучения блочной структуры кристалла, а именно для определения среднего угла разориентировки блоков мозаики.

Одной из задач рентгенографии является определение размера блоков в дисперсных системах. Принципиальные возможности определения размера блоков были изложены в гл. 6 § 1. Кроме того, существенно знание размера блоков и величины микронапряжений в деформированных металлах.

Пластическая деформация металлов приводит к размельчению блоков мозаики, которое сопровождается возникновением микронапряжений в кристалле. Конечную структуру кристалла после пластической деформации можно описать с помощью следующей модели. Исходный монокристалл разбивается на крупные осколки — кристаллиты, повернутые друг относительно друга практически на любые углы. Каждый же кристаллит состоит из мелких блоков, повернутых друг относительно друга на относительно малые углы (от $20'$ до $1-5^\circ$). Причем блоки (размеры которых могут при больших степенях пластической деформации становиться порядка 10^{-8} см) будут упруго напряжены. Кристалл будет состоять из участков сжатых, растянутых, изогнутых и т. п. Эти участки кристалла как бы скрепляет клей — аморфные или полуморфные, насыщенные дислокациями участки решетки. Физические свойства такой системы существенно зависят от средних величин размера блоков, угла разориентировки между ними и величины микронапряжений. В процессе отжига эти величины изменяются, что влечет за собой и изменение физических свойств системы. Следует отметить, что эта модель очень удобна при рассмотрении причин уширения дифракционных линий. Однако ее нельзя считать универсальной, т. е. всегда описывающей реальную структуру кристалла.

Если размер блоков достаточно мал ($< 10^{-5}$ см), это приводит к заметному расширению дебаевских линий на рентгенограмме. Наличие в поликристаллическом образце микрорискажений (т. е. присутствие кристаллов с вариацией периода решетки) также приводит к расширению линий на рентгенограмме. В настоящей главе будут описаны методы определения размера блоков (\mathcal{D}) и величины микродеформаций $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$ в случае их раздельного и совместного наличия в исследуемом образце.

Полуширина интерференционного максимума для монокристалла в его подошве определяется размером кристалла. Однако

измерение полуширины максимума в его подошве выполнить затруднительно, так как лауэвская функция, описывающая интенсивность максимума, плавно сливается с фоном. Для избежания этой трудности введем понятие интегральной ширины интерференционной линии, которую можно определить как

$$\beta(2\theta) = \frac{\int_{2(\theta_0-\varepsilon)}^{2(\theta_0+\varepsilon)} \mathcal{J}(2(\theta_0 \pm \varepsilon)) d(2\varepsilon)}{\mathcal{J}_{\max}(2\theta_0)}, \quad (7.1.1)$$

где $\mathcal{J}_{\max}(2\theta_0)$ — интенсивность в максимуме интерференционной линии, а функция $\mathcal{J}(2(\theta_0 \pm \varepsilon))$ описывает распределение интенсивности по углам 2θ .

Чтобы получить интегральную ширину для монокристалла (см. гл. 3), необходимо его покачивать. Воспользуемся формулой (3.4.5) и найдем интегральную ширину интерференционного максимума, полученного от тонкой пластины. Вектор \mathbf{H} перпендикулярен к плоскости пластины, а следовательно, малая толщина пластины должна приводить к размытию этого максимума. Тогда

$$\begin{aligned} \beta(2\theta) &= \frac{\int_{2(\theta_0-\varepsilon)}^{2(\theta_0+\varepsilon)} \frac{S_0 I_0 |q|^2 \sin^2 \left(N_3 \frac{2\pi d}{\lambda} \cos \theta_0 \right) d(2\varepsilon)}{\sin^2 \left(\frac{2\pi d}{\lambda} \cos \theta_0 \right)} = \\ &= \frac{\lambda}{\pi d \cos \theta_0 N_3^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 N_3 x}{\sin^2 x} dx = \frac{\lambda}{d \cos \theta_0 N_3}. \end{aligned}$$

Очевидно, dN_3 — толщина пластины \mathcal{D} , тогда

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{\mathcal{D} \cos \theta_0}. \quad (7.1.2)$$

Мы снова получили формулу Селякова (6.1.3), т. е. интегральная ширина дифракционного максимума $\beta(2\theta)$ равна $2\Delta\theta$, или полуширине максимума в его подошве. Для экспериментального определения этой величины надо измерить площадь под интерференционным максимумом и разделить ее на высоту максимума.

На дебаеграмме мы получаем сумму интенсивностей, рассеянных отдельными кристалликами поликристаллического образца, попадающими в отражающее положение. Поэтому все сказанное справедливо и для расширения дебаевской линии, ширина которой и измеряется при решении задачи определения размеров блоков или величины микродеформаций в образце.

Рассмотрим, каким образом сказывается на размытии интерференционных максимумов наличие в образце микронапряжений. Если кристалл деформировать так, что во всем его объеме возникают одинаковые деформации (однородное растяжение или сжа-

тие), то изменится просто межплоскостное расстояние для всего кристалла и на рентгенограмме будет наблюдаться лишь смещение интерференционных максимумов. Если же объект деформирован пластически, то в нем всегда имеются блоки как сжатые, так и растянутые (в целом кристалл деформирован неоднородно), и исследуемый образец можно характеризовать целым набором межплоскостных расстояний, лежащих в пределах $d_0 \pm \Delta d$. Каждый из блоков дает свой интерференционный максимум. Суммарный максимум от всего образца образуется за счет наложения максимумов от отдельных блоков. В итоге возникает размытие результирующего интерференционного максимума. Ясно, что распределение интенсивности вдоль максимума зависит от характера распределения микронапряжений в образце.

Пусть значения межплоскостного расстояния лежат в пределах от $d - \Delta d$ до $d + \Delta d$. Тогда легко найти величину расширения рефлекса из уравнения Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$. При изменении величины d меняется и θ , поэтому дифференцируя уравнение Брэгга, получим

$$2(\Delta\theta) = -2 \left| \frac{\Delta d}{d} \right|_{\max} \operatorname{tg} \theta_0.$$

Из уравнения Брэгга легко перейти и к расширению узлов обратной решетки. Так как $H = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{n}{d}$, то $\frac{\Delta H}{H} = -\frac{\Delta d}{d}$. Поэтому для заданного направления в обратной решетке $\Delta H = CH$, где C — константа (рис. 54), т. е. (в отличие от размытия за счет малости блоков) размытие узлов обратной решетки, вызванное микродеформациями, растет с ростом вектора \mathbf{H} и обращается в нуль в нулевом узле обратной решетки.

Обычно вместо $\left| \frac{\Delta d}{d} \right|_{\max}$ берут $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\max}$. Тогда

выражение для интегральной ширины линии, размытой за счет микродеформаций, принимает вид

$$\beta(2\theta) = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta_0. \quad (7.1.3)$$

Размытие линий, определяемое этой формулой, зависит от средней относительной деформации $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$ и возрастает при увеличении угла рассеяния θ по закону $\operatorname{tg} \theta$. Однако $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\sigma}{E_{hkl}}$, где σ — значение микронапряжения, а E_{hkl} — модуль Юнга, величина которого зависит от направления в кристалле. Поэтому, если $\langle \sigma \rangle$ одинаково по всем направлениям в кристалле, то

$$\beta(2\theta) = 4 \frac{\langle \sigma \rangle}{E_{hkl}} \operatorname{tg} \theta_0, \quad (7.1.4)$$

и размытие, следовательно, зависит не только от угла θ_0 , но и от индексов отражающей плоскости.

Казалось бы, зная формулы (7.1.2) и (7.1.3), можно из эксперимента определить размер блоков \mathcal{D} и величину микродеформаций. Однако нужно иметь в виду следующие обстоятельства. Во-первых, если образец пластически деформирован, то линии на рентгенограмме будут размыты как за счет мелкодисперсности образца, так и за счет наличия в нем микронапряжений, и надо найти метод разделения этих эффектов. Во-вторых, в реальном деформированном кристалле всегда существует некоторое распределение блоков по размерам и по величине микронапряжений, а поэтому необходимо учитывать изменение интегральной ширины узлов обратной решетки при изменении характера этих распределений. В-третьих, ширина линий (b) на рентгенограмме от крупнозернистого образца, в котором нет микронапряжений, не является бесконечно малой, а зависит от ряда причин, как, например, от расходимости первичного пучка, глубины проникновения рентгеновских лучей в образец, естественной ширины линии излучения и т. п. Поэтому фактически в эксперименте измеряется не дифракционное расширение линии β (или $\Delta\theta$), а ширина B , зависящая как от дифракционного расширения β , так и от начальной ширины b , называемой инструментальной шириной.

В некоторых специальных случаях можно достаточно просто определить размер кристаллитов или величину микродеформации.

Если $b \ll \beta$, то величиной инструментального расширения b можно пренебречь и прямо по экспериментальной ширине B определять $\Delta\theta$. К сожалению, в большинстве случаев создание экспериментальных условий, при которых $b \ll \beta$, существенно увеличивает экспозицию. Действительно, коллоидальные частицы имеют обычно размеры порядка 10^{-6} см, а в пластически деформированных металлах размер блоков лежит в пределах от 10^{-6} до 10^{-5} см. Это дает дифракционное расширение

$$2\Delta\theta \simeq \frac{\lambda}{\mathcal{D}} \frac{1}{\cos \theta} \simeq 10^{-2} \frac{1}{\cos \theta} \simeq 0,6^\circ / \cos \theta.$$

Расходимость первичного пучка, следовательно, должна быть сделана на порядок меньше, чтобы можно было пренебречь b . Для создания таких пучков приходится вводить узкие диафрагмы.

Если все же соблюдено условие $\beta \gg b$, то легко определить размер блоков и величину микронапряжений в двух случаях.

1. Если в образце нет микронапряжений, можно определить размер блоков по формуле Селякова. Подобные объекты можно получить, если образцы изготавливаются из коллоидов, спеканием мелкозернистых порошков, восстановлением окислов и т. п. Однако и в этом случае всегда имеется разброс блоков по размерам, и по формуле Селякова определяется только средний размер блоков. Определение функции распределения блоков по размерам — более сложная задача.

2. Можно оценить величину микродеформаций по формуле (7.1.3), если размер блоков достаточно велик. При этом необходимо учитывать зависимость $\Delta d/d$ от напряжения σ . Но до настоящего времени не ясно, всегда ли следует считать величину σ не зависящей от направления в кристалле и, следовательно, от индексов интерференции hkl .

§ 2. Связь между интегральными ширинами линий исследуемого образца и эталона

Рассмотрим вопрос о том, как можно исключить инструментальную ширину линий $b(\Delta\theta)$ и из измеренной ширины $B(\Delta\theta)$ получить дифракционное размытие $\beta(\Delta\theta)$.

Для этого на самописце записывают форму дифракционных линий эталона и исследуемого образца. Пусть $\mathcal{J}_{\max} g(x)$ — функция, описывающая форму дифракционной линии эталона, $x = \Delta(2\theta)$ — расстояние от максимума дифракционной кривой до точки x , в которой измеряется интенсивность. Функция $g(x)$, описывающая форму дифракционной кривой, пронормирована так, что $g(0) = 1$, вид ее может быть определен экспериментально, \mathcal{J}_{\max} — значение интенсивности в максимуме дифракционной кривой. Очевидно, интегральная ширина этой линии определяется как

$$b = \frac{\int \mathcal{J}_{\max} g(x) dx}{\mathcal{J}_{\max}} = \int g(x) dx.$$

Интегральная ширина линий эталона определяет инструментальную ширину данной экспериментальной установки, если дифракционным расширением линий эталона можно пренебречь. Для этого эталон должен обладать следующими свойствами: 1) линейные размеры блоков в кристаллах эталона должны быть не менее чем 10^{-4} см; 2) микронапряжения в эталоне должны отсутствовать; 3) положение линий эталона должно совпадать с положением линий исследуемого образца. Этим условиям будет удовлетворять эталонный образец, сделанный из того же, что и исследуемый образец, но только хорошо отожденного материала.

Пусть $\mathcal{J}_{\max} f(x)$ — функция, описывающая форму дифракционной кривой объекта, т. е. форму, которую имела бы линия при отсутствии инструментальной ширины. К сожалению, ее нельзя определить экспериментально или строго подсчитать теоретически. Если бы все блоки в образце имели одинаковый размер, $f(x)$ при отсутствии микронапряжений описывалась бы формулой типа $\sin^2 Mx / \sin^2 x$, но фактически в образце всегда присутствуют частицы разных размеров, и надо знать распределение частиц по размерам, чтобы рассчитать форму кривой. Если расширение возникло за счет искажений решетки, то, конечно, опять форма $f(x)$ будет зависеть от характера распределения искажений в решетке.

Наконец, пусть $\mathcal{J}_{\max h}(x)$ — функция, описывающая форму экспериментально полученной кривой, в которую свой вклад дают и $g(x)$ и $f(x)$. Очевидно, $\beta = \int f(x) dx$; $B = \int h(x) dx$.

На рис. 65 сплошной чертой изображена эталонная линия $\mathcal{J}_{\max g}(x)$. Выделим из этой кривой узкую полоску на расстоянии x от центра линии толщиной dx . Энергия, рентгеновских лучей, распространяющихся в соответствующем направлении от эталонного образца, равная $\mathcal{J}_{\max g}(x) dx$, возникла за счет того, что падающий пучок был расходящимся. В случае, если вместо эталонного образца снимается образец с микронапряжениями (или малыми размерами блоков) — эта полоска размоется в кривую, имеющую форму $f(x)$. Эта кривая изображена на рис. 65 пунктиром. Площадь полоски и площадь под пунктирной кривой должны быть равны, поэтому

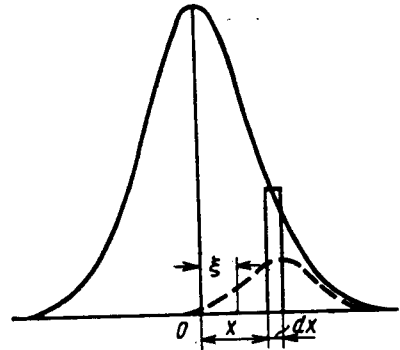


Рис. 65. К выводу формулы (7.2.3)

$$\mathcal{J}_{\max g}(x) dx = \beta \mathcal{J}'_x,$$

где β — интегральная ширина кривой $f(x)$, а \mathcal{J}'_x — высота ее в максимуме. Откуда

$$\mathcal{J}'_x = \frac{\mathcal{J}_{\max g}(x) dx}{\beta}.$$

Экспериментальная кривая $\mathcal{J}_{\max h}(\xi)$ есть результат наложения размытых $f(x)$ кривых, полученных от всех участков инструментальной кривой. Действительно, рассмотрим, например, точку с координатой ξ . За счет нарисованной на рис. 65 пунктирной кривой в точке ξ появится интенсивность $\mathcal{J}'_x f(x - \xi)$. Другой участок эталонной кривой, расположенный, например, в точке x_1 , даст свой вклад в интенсивность в точке ξ , равный $\mathcal{J}'_{x_1} / (x_1 - \xi)$, а полная интенсивность в точке ξ запишется в виде

$$\mathcal{J}_{\max h}(\xi) = \int \mathcal{J}'_x f(x - \xi) dx = \frac{\mathcal{J}_{\max g}}{\beta} \int g(x) f(x - \xi) dx,$$

откуда

$$\mathcal{J}_{\max h} = \frac{\mathcal{J}_{\max g}}{\beta} \int f(x) g(x) dx.$$

(функция $f(x)$ симметрична относительно $x=0$).

Интегральная ширина экспериментальной кривой

$$B = \frac{\int \mathcal{J}_{\max h}(\xi) d\xi}{\mathcal{J}_{\max h}} = \frac{\iint \frac{\mathcal{J}_{\max g}}{\beta} f(x - \xi) g(x) dx d\xi}{\frac{\mathcal{J}_{\max g}}{\beta} \int f(x) g(x) dx},$$

или

$$B = \int h(\xi) d\xi = \frac{\iint f(x - \xi) g(x) dx d\xi}{\int f(x) g(x) dx}.$$

Так как

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x - \xi) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx,$$

то

$$B = \frac{\int f(\xi) d\xi \int g(x) dx}{\int f(x) g(x) dx} = \frac{b\beta}{\int f(x) g(x) dx} = \frac{\beta \int g(x) dx}{\int f(x) g(x) dx} = \frac{b \int f(\xi) d\xi}{\int f(x) g(x) dx}.$$

Поэтому

$$\frac{\beta}{B} \frac{\int f(x) g(x) dx}{\int g(x) dx}, \quad (7.2.1)$$

$$\frac{b}{B} = \frac{\int f(x) g(x) dx}{\int f(x) dx}. \quad (7.2.2)$$

Связь между кривыми $g(x)$, $f(x)$ и $h(x)$ задается уравнением

$$h(x) = \frac{\mathcal{J}_{\max g}}{\beta \mathcal{J}_{\max h}} \int f(x - \xi) g(\xi) d\xi. \quad (7.2.3)$$

Функции $g(\xi)$ и $h(\xi)$ можно пронормировать так, чтобы $\mathcal{J}_{\max g}$ и $\beta \mathcal{J}_{\max h}$ были бы равны друг другу, т. е. коэффициент перед интегралом был бы равен единице. Обычно уравнение (7.2.3) записывают просто в виде

$$h(x) = \int g(\xi) f(x - \xi) d\xi. \quad (7.2.4)$$

Тогда $h(x)$ есть свертка функций $g(x)$ и $f(x)$.

Если известны $g(x)$ и $f(x)$, то сразу можно определить β/B и b/B и установить связь между ними. Однако, как уже говорилось, экспериментально можно определить $g(x)$ и $h(x)$, но нельзя определить форму кривой физического или дифракционного размытия $f(x)$. Кроме того, дифракционная кривая $f(x)$ возникает в результате двух причин, вызывающих расширение: размельчение блоков мозаики и наличие микронапряжений.

Пусть $\mathcal{M}(x)$ описывает идеальную форму линий образца, состоящего из ненапряженных блоков малого размера, а $\mathcal{N}^0(x)$ — идеальную форму линий образца, в котором присутствуют только микронапряжения. Все рассуждения, приведенные выше, можно повторить, и, очевидно, дифракционная кривая образца, состоящего из мелких блоков с микронапряжениями, будет сверткой функций $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$, т. е.

$$f(\xi) = \int \mathcal{N}^0(x) \mathcal{M}(x - \xi) dx.$$

Для нахождения значений размера блоков \mathcal{D} и величины микродеформаций $\Delta d/d$ по формулам (7.1.2) и (7.1.3) необходимо определить интегральную ширину кривых, описываемых функциями $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$.

Для решения этой задачи существуют два метода. Метод аппроксимаций основан на подборе вида функций $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$. Метод гармонического анализа основан на определении коэффициентов Фурье разложения функций (а следовательно, на получении их вида) путем анализа формы дифракционной линии эталонного и исследуемого образцов.

§ 3. Метод аппроксимаций

Метод аппроксимаций в решении задачи разделения влияния различных факторов на расширение линий основан на подборе функций $g(x)$ и $f(x)$. В этом случае сначала необходимо найти кривую $f(x)$, описывающую истинное дифракционное размытие.

Обычно это функции типа $e^{-\alpha x^2}$, $\frac{1}{1+\alpha x^2}$ или $\frac{1}{(1+\alpha x^2)^2}$ [1], которые различаются в основном на хвостах линий. Первая из этих функций наиболее острая, т. е. наиболее быстро падает при росте координаты x .

Если задаться видом функций $g(x)$ и $f(x)$, то из формул (7.2.1) и (7.2.2) можно найти связь между b , B и β . Действительно, рассмотрим пример, когда функции $g(x)$ и $f(x)$ есть функции Гаусса.

Пусть $g(x) = e^{-k_2^2 x^2}$ и $f(x) = e^{-k_1^2 x^2}$, тогда

$$b = \int g(x) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{k_2}, \quad \beta = \int f(x) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{k_1},$$

$$\frac{\beta}{B} = \frac{\int e^{-(k_1^2 + k_2^2)x^2} dx}{\sqrt{\pi}/k_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}}; \quad \frac{b}{B} = \frac{k_1}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}},$$

откуда

$$b^2 + \beta^2 = B^2. \quad (7.3.1)$$

Соответствующие формулы для связи b/B и β/B при других предположениях о виде функции $f(x)$ и $g(x)$ приведены в табл. VI [2].

Графики зависимости β/B от b/B для разных видов функций $g(x)$ и $f(x)$, данных в табл. VI, изображены на рис. 66. Формула (7.3.1) дает участок окружности, а формула (7.3.4) — прямую. Все остальные функции укладываются между этими кривыми. Пользуясь этими графиками, можно найти величину β , но при этом форма линий $f(x)$ выбирается произвольно.

Таблица VI

$g(x)$	$f(x)$	Связь между b , B и β	Номер формулы
$e^{-k_2 x^2}$	$e^{-k_1 x^2}$	$\beta/B = \sqrt{1 - b^2/B^2}$	(7.3.1)
$(1 + k_2 x^2)^{-2}$	$(1 + k_1 x^2)^{-1}$	$\beta/B = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{4b}{B} + \sqrt{3 \frac{b}{B} + 1} \right)$	(7.3.2)
$(1 + k_2 x^2)^{-1}$	$(1 + k_1 x^2)^{-2}$	$\beta/B = \left(1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - b/B} \right)$	(7.3.3)
$(1 + k_2 x^2)^{-1}$	$(1 + k_1 x^2)^{-1}$	$\beta/B = 1 - b/B$	(7.3.4)
$(1 + k_2 x^2)^{-2}$	$(1 + k_1 x^2)^{-2}$	$B = \frac{(b + \beta)^2}{(b + B)^3 + bB}$	(7.3.5)

При экспериментальном определении B и b предварительно необходимо произвести разделение K_α -дублета, так как форма линий изменяется вследствие немонохроматичности K_α -линии.

Допустим, что форма линии выбрана и величина β определена, тогда можно найти \mathcal{D} или $\langle \Delta d/d \rangle$, если присутствует дифрак-

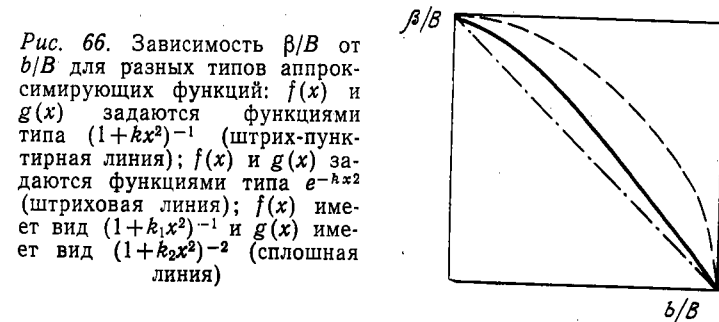


Рис. 66. Зависимость β/B от b/B для разных типов аппроксимирующих функций: $f(x)$ и $g(x)$ задаются функциями типа $(1 + kx^2)^{-1}$ (штрих-пунктирная линия); $f(x)$ и $g(x)$ задаются функциями типа e^{-kx^2} (штриховая линия); $f(x)$ имеет вид $(1 + k_1 x^2)^{-1}$ и $g(x)$ имеет вид $(1 + k_2 x^2)^{-2}$ (сплошная линия)

ционное расширение только из-за размеров блоков мозаики или только из-за микродеформации. Однако если расширение вызвано обеими причинами одновременно, снова возникает вопрос о разделении β на две компоненты: m — размытие, вызванное мелкодисперсностью, и n — микродеформациями.

Результаты табл. VI полностью применимы и для этого случая, только теперь всюду вместо B (экспериментально определенной ширины линии) надо использовать β (дифракционную ширину линий образца), а роль b и β играют m и n , где m — интегральная полуширина кривой $\mathcal{M}(x)$, а n — кривой $\mathcal{N}^0(x)$.

Однако при определении β по приведенным в таблице формулам обе входящие величины B и b были известны из эксперимента. В данном случае определена лишь величина β , а m и n неизвестны. Нахождение m и n облегчается тем, что они по-разному зависят от угла ϑ . Действительно, по определению

$$m = \frac{\lambda}{\mathcal{D} \cos \vartheta}; \quad n = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \vartheta.$$

Используя ширины β_1 и β_2 , полученные для двух линий под разными углами ϑ_1 и ϑ_2 , можно определить \mathcal{D} и $\langle \Delta d/d \rangle$, если заранее выбрать вид аппроксимирующих функций для $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$. Например, пусть обе они есть функции Коши $\frac{1}{(1+ax^2)}$,

тогда получим $\beta = m + n$, откуда

$$\beta \cos \vartheta = \lambda/\mathcal{D} + 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \sin \vartheta.$$

Строя зависимость $\beta \cos \vartheta = \varphi(\sin \vartheta)$ для отражений разных порядков (а для кристаллов с близким значением модуля упругости по различным кристаллографическим направлениям и для линий с любыми индексами), получаем прямую линию. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает величину λ/\mathcal{D} , а наклон прямой дает $\langle \Delta d/d \rangle$.

Если функции $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$ — функции Гаусса, то следует строить график $\beta^2 \cos^2 \vartheta = \varphi(\sin^2 \vartheta)$. В этом случае также получается прямая линия. Можно было бы судить о правильности выбора функций $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$ по тому, в какой степени хорошо экспериментальные точки ложатся на прямую, и этим определять выбор функций, но, к сожалению, различие вида функции e^{-ax^2} и $\frac{1}{(1+ax^2)}$ заметно лишь на хвостах линий, где экспериментальные ошибки велики из-за неточности в проведении линии фона. Поэтому в ряде случаев экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на обе прямые. При этом значения, получающиеся для \mathcal{D} и $\langle \frac{\Delta d}{d} \rangle$, могут различаться в 1,5—2 раза. В этом случае точность эксперимента лимитирует получение более точного результата.

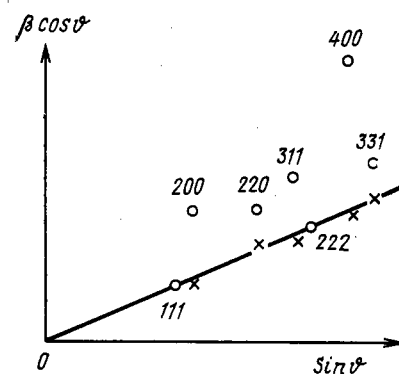
Но помимо этого есть еще одна трудность, о которой специально следует сказать.

Обычно на рентгенограмме мы не имеем трех, а иногда и двух порядков отражения от одной и той же системы плоскостей hkl , так как на дебаевскую линию попадают (в случае кубических кристаллов) отражения с разными hkl , но с одинаковой суммой

квадратов индексов $h^2 + k^2 + l^2$. К тому же использование коротких длин волн при определении расширения из-за дисперсности невыгодно. Поэтому при построении графика $\beta \cos \vartheta = \varphi(\sin \vartheta)$ или $\beta^2 \cos^2 \vartheta = \varphi(\sin^2 \vartheta)$ пользуются не разными порядками отражения от одной плоскости, а всеми линиями рентгенограммы. Однако в этом случае $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$ может быть неодинаково для разных линий

из-за зависимости модуля Юнга от направления. Следовательно, необходимо вводить на это поправку.

На рис. 67 изображена зависимость $\beta \cos \vartheta = \varphi(\sin \vartheta)$ для порошка Ni (прямая проведена по точкам для линий (111) и (222)). Экспериментальные точки (кружки) для других линий явно не ложатся на прямую, так как модуль Юнга для Ni существенно зависит от направления в кристалле (табл. VII). После введения поправки на модуль Юнга в предположении, что $\Delta d/d = \text{const}/E$, точки (крестики) хорошо легли на прямую [3].



$[hkl]$	$E \cdot 10^{-4}, \text{ кг/мм}^2$
111	2,78
200	1,28
220	2,15
311	1,72
331	2,30

Рис. 67. Влияние анизотропии модуля Юнга на расширение линий деформированного никеля

Изложенный выше метод определения дифракционного расширения β основан на подборе вида функции $f(x)$. Даже если теоретически известны функции $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$, вид функции $f(x)$ зависит от причины (дисперсность или микронапряжения), преобладающей в своем влиянии на расширение линий. Поэтому возникает необходимость в поисках метода, свободного от указанного недостатка.

§ 4. Анализ формы интерференционной линии (гармонический анализ)

Метод, основанный на анализе формы экспериментально измеренных линий и не требующий произвольного выбора аппроксимирующих функций, был разработан в [4]. Изложение этого метода можно найти в монографиях [5, 6], а практическое применение — в [7].

Функция $h(x)$ описывает экспериментально измеренную линию образца и является сверткой функций $f(x)$ и $g(x)$. Интеграл в (7.2.4) можно заменить суммой

$$h(x) = \sum_{\delta\xi} g(\xi) f(x - \xi) \delta\xi. \quad (7.4.1)$$

Разложим все три функции в ряд Фурье в некотором интервале от $-\alpha/2$ до $+\alpha/2$:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t}, \quad (7.4.2)$$

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t}, \quad (7.4.3)$$

$$h(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} H(t) e^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t}, \quad (7.4.4)$$

где t — целое число.

$F(t)$, $G(t)$ и $H(t)$ — в общем случае комплексные числа, которые можно вычислить, используя уравнение типа

$$F(t) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} f(x) e^{2\pi i \frac{x}{\alpha} t} dx. \quad (7.4.5)$$

Подставим (7.4.2), (7.4.3) и (7.4.4) в формулу (7.4.1):

$$\begin{aligned} h(x) &= \sum_{\delta\xi} \left(\sum_t G(t) e^{-2\pi i \frac{\xi}{\alpha} t} \sum_{t'} F(t') e^{-2\pi i \frac{x-\xi}{\alpha} t'} \right) \delta\xi = \\ &= \sum_{\delta\xi} \sum_t \sum_{t'} e^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t'} G(t) F(t') e^{-2\pi i \frac{\xi}{\alpha} (t-t')} \delta\xi = \\ &= \sum_t \sum_{t'} e^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t'} G(t) F(t') \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} e^{-2\pi i \frac{\xi}{\alpha} (t-t')} d\xi. \end{aligned}$$

Интеграл равен нулю, если $t \neq t'$, и равен α , если $t = t'$. Тогда

$$h(x) = \alpha \sum_t F(t) G(t) e^{-2\pi i \frac{x}{\alpha} t}. \quad (7.4.6)$$

Сравнивая формулы (7.4.4) и (7.4.6), получим

$$H(t) = \alpha F(t) G(t).$$

Так как в общем случае $H(t)$ — комплексная величина, то

$$H(t) = H_D(t) + iH_M(t) = \alpha [F_D(t) + iF_M(t)] [G_D(t) + iG_M(t)].$$

Откуда, приравнявая действительные и мнимые части, получим

$$\alpha F_D(t) = \frac{G_D H_D + G_M H_M}{G_D^2 + G_M^2}, \quad \alpha F_M(t) = \frac{G_D H_M - G_M H_D}{G_D^2 + G_M^2}. \quad (7.4.7)$$

Если форма кривой достаточно симметрична, коэффициенты $F(t)$ действительны, и можно прямо записать

$$\alpha F(t) = \frac{H(t)}{G(t)}. \quad (7.4.8)$$

Таким образом, разложив экспериментально полученные кривые в ряд, находим коэффициенты Фурье функции $f(x)$, синтезируем функцию и определяем для нее наиболее подходящую аналитическую форму. Если эта форма соответствует одной из функций табл. VI, можно пользоваться соответствующей формулой для выделения β . Однако, как уже говорилось, это не окончательное решение вопроса. Остается открытым вопрос о разделении влияния на расширение рентгеновских линий мелкодисперсности и микродеформаций. Эту задачу можно разрешить следующим образом.

Функции $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$ также можно разложить в ряд Фурье и найти связь $F(x)$ с соответствующими коэффициентами разложения $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$. Очевидно,

$$F(t) = k \mathcal{A}^{\infty}(t) \mathcal{A}^u(t),$$

где k — коэффициент, зависящий от интервала разложения*, $\mathcal{A}^{\infty}(t)$ — коэффициенты фурье-разложения дифракционной кривой $\mathcal{M}(x)$, а $\mathcal{A}^u(t)$ — коэффициенты фурье-разложения дифракционной кривой $\mathcal{N}^0(x)$. Из эксперимента можно найти лишь произведение этих коэффициентов. Задача их разделения облегчается, как будет показано, тем, что эти коэффициенты по-разному зависят от порядка разложения. Если найдены коэффициенты разложения функций $\mathcal{N}^0(x)$ и $\mathcal{M}(x)$, следовательно, известны формы этих кривых, то либо по уравнениям (7.2.1) и (7.2.2), либо с помощью формул табл. VI можно найти дифракционное расширение m и n . Однако такой метод весьма трудоемок, и для определения размера блоков \mathcal{D} и величины микродеформаций $\Delta d/d$ удобнее воспользоваться формулами, связывающими эти величины непосредственно с коэффициентами разложения функций $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}^0(x)$, к выводу которых мы и переходим.

Выберем в кристалле ортогональные оси так, чтобы ось a_3 была перпендикулярна к отражающим плоскостям. Это значит,

* Величина интервала разложения ($\pm a/2$) введена нами чисто формально. Ниже мы разберем вопрос о принципах выбора интервала разложения при обработке экспериментальных данных.

что вектор $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0 \parallel \mathbf{a}_3$. Тогда выражение для интенсивности можно записать в виде

$$\mathcal{I} = Cq^2 \sum_m^{N_3} \sum_{m'}^{N_3} e^{-2\pi i \left(\frac{\mathbf{S}}{\lambda} \cdot \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'} \right)}, \quad (7.4.9)$$

где суммирование ведется по числу плоскостей N_3 в кристалле вдоль направления \mathbf{a}_3 , q — отражающая способность плоскости, не зависящая от смещения атомов вдоль осей \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , лежащих в этой плоскости; $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'} = (m - m')\mathbf{a}_3 + \delta_m - \delta_{m'}$ (здесь δ_m и $\delta_{m'}$ — проекции смещения плоскостей на ось \mathbf{a}_3), C — постоянная, зависящая от геометрии съемки. В принципе C зависит от угла θ , так как в нее входят угловые факторы (например, фактор Томсона). Но в пределах одного дифракционного максимума изменения θ малы, и C можно считать постоянной.

Рассмотрим два предельных случая, когда все размытие узла обратной решетки обусловлено или мелкодисперсностью образца, или микронапряжениями в нем.

а) *Случай размытия, обусловленного мелкодисперсностью.* В этом случае $\delta_m = 0$. Предположим также, что размытие узла существенно меньше длины вектора \mathbf{S} . Тогда

$$\frac{\mathbf{S}}{\lambda} = \zeta \mathbf{a}_3^* = l \mathbf{a}_3^* + \Delta \zeta \mathbf{a}_3^*,$$

и выражение (7.4.9) можно записать в виде

$$\mathcal{I} = Cq^2 \sum_m^{N_3} \sum_{m'}^{N_3} e^{-2\pi i \Delta \zeta (m - m')}. \quad (7.4.10)$$

Выражение (7.4.10) для интенсивности как раз дает функцию $f(\Delta \zeta)$, т. е. распределение интенсивности вблизи узла $00l$ вдоль направления $[00l]$. В дальнейшем вместо $\Delta \zeta$ будем писать ζ' , равное $\zeta - l$.

Если это выражение разложить в ряд Фурье в пространстве индексов в интервале $(\pm 1/2)$, то коэффициенты разложения будут определяться уравнением

$$\mathcal{A}^\mathcal{Z}(n) = Cq^2 \int_{-1/2}^{1/2} \sum_m^{N_3} \sum_{m'}^{N_3} e^{-2\pi i (m - m') \zeta'} e^{2\pi i \zeta' n} d\zeta'.$$

Интегрирование и суммирование можно поменять местами. При $m - m' = n$ интеграл обращается в единицу, а при $m - m' \neq n$ — в нуль. Каждая же двойная сумма (для фиксированного n), очевидно, будет содержать $N_3 - n$ членов, где N_3 — полное число плоскостей в кристалле в направлении оси \mathbf{a}_3 .

Отсюда сразу получаем

$$\mathcal{A}^\mathcal{Z}(0) = Cq^2 N_3, \quad \mathcal{A}^\mathcal{Z}(1) = Cq^2 (N_3 - 1) \dots \mathcal{A}^\mathcal{Z}(n) = Cq^2 (N_3 - n),$$

т. е. $\mathcal{A}^\mathcal{Z}(n)$ линейно зависит от n . Тогда

$$\frac{1}{\mathcal{A}^\mathcal{Z}(0)} \frac{d\mathcal{A}^\mathcal{Z}(n)}{dn} \Big|_{n=0} = -\frac{1}{N_3}.$$

Если в исследуемом образце имеется набор блоков разных размеров, то интенсивность будет пропорциональна сумме интенсивностей, рассеянных всеми блоками, т. е.

$$\mathcal{I} \sim \sum_i \mathcal{I}_{N_{3i} p_i},$$

где p_i — число блоков, имеющих N_{3i} плоскостей.

Соответственно, $\mathcal{A}^\mathcal{Z}(n) = \sum_i \mathcal{A}_i^\mathcal{Z}(n)$, т. е.

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^\mathcal{Z}(0) &= \sum_i N_{3i} p_i, \quad \mathcal{A}^\mathcal{Z}(1) = \sum_i (N_{3i} p_i - p_i), \dots, \mathcal{A}^\mathcal{Z}(n) = \\ &= \sum_i (N_{3i} p_i - n p_i) \end{aligned}$$

и т. д., откуда

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{A}^\mathcal{Z}(0)} \frac{d\mathcal{A}^\mathcal{Z}(n)}{dn} \Big|_{n=0} &= \\ &= -\frac{\sum_i p_i}{\sum_i N_{3i} p_i} = -\frac{1}{\langle N_3 \rangle}, \quad (7.4.11) \end{aligned}$$

где $\langle N_3 \rangle$ — среднее значение числа плоскостей во всех блоках, а $\langle N_3 d_3 \rangle$, — следовательно, средний размер блоков вдоль оси \mathbf{a}_3 .

Зависимость $\mathcal{A}^\mathcal{Z}(n)$ от n изображена на рис. 68. Прямые пунктирные линии изображают зависимость $\mathcal{A}_i^\mathcal{Z}(n)$ от n , каждая для блоков одного размера. Сплошная кривая представляет собой сумму этих коэффициентов, т. е. зависимость $\mathcal{A}^\mathcal{Z}(n)$ для образца, состоящего из набора блоков разных размеров. При обработке экспериментальных данных интенсивность в максимуме дифракционной кривой нормируется так, чтобы $\mathcal{A}^\mathcal{Z}(0)$ был равен единице. Тогда, очевидно, касательная к кривой $\mathcal{A}^\mathcal{Z}(n)$ в точке $n=0$ отсекает на оси абсцисс отрезок $n = \langle N_3 \rangle$.

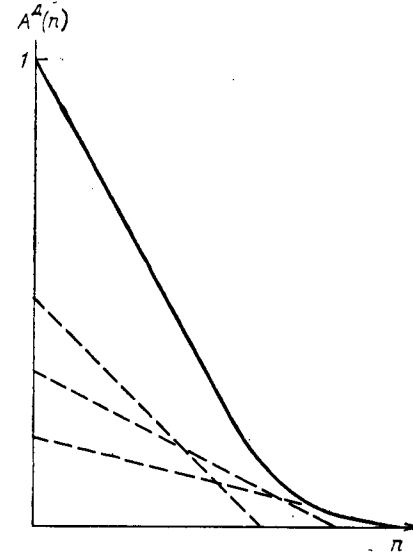


Рис. 68. Вид кривой зависимости коэффициентов $\mathcal{A}^\mathcal{Z}(n)$ от порядка разложения n

б) *Случай размытия, обусловленного только наличием микронапряжений в образце.* В этом случае размеры блоков считаем достаточно большими во всех направлениях. Вектор $\delta_m - \delta_{m'}$ учитывает взаимное смещение плоскостей m и m' друг относительно друга вдоль оси a_3 . Введем параметр искажений $Z_{m-m'}$, который определим следующим образом. Возьмем в кристалле две плоскости, которые при отсутствии искажений находятся на расстоянии $D = (m - m')a_3$ друг от друга. При наличии искажений это расстояние изменяется и становится равным

$$D + \Delta D = D + \delta_m - \delta_{m'} = (m - m')a_3 + \delta_m - \delta_{m'} = \\ = (m - m')a_3 + Z_{m-m'}a_3, \text{ т. е. } Z_{m-m'} = \frac{\delta_m - \delta_{m'}}{a_3}.$$

Параметр $Z_{m-m'}$ характеризует изменение расстояния (в долях a_3) между двумя плоскостями, отстоящими на $n = m - m'$ плоскостей друг от друга.

Выражение для интенсивности в этом случае можно записать в виде

$$\mathcal{J} = Cq^2 \sum_m \sum_{m'} N_3 N_3 e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S, (m - m') + Z_{mm'}(a_3))} = \\ = Cq^2 \sum_m \sum_{m'} N_3 N_3 e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S a_3)(m - m')} e^{-2\pi i (l + \xi') Z_{mm'}}. \quad (7.4.12)$$

Так как смещения плоскостей считаем малыми, то при $l \gg \xi'$ множитель $e^{-2\pi i \xi' Z_{mm'}}$ можно положить равным единице.

Очевидно, что $Z_{mm'}$ не может быть одинаковым для всех пар плоскостей mm' , поэтому необходимо усреднить выражение для интенсивности. Воспользуемся тем, что при малых $Z_{mm'}$

$$\langle e^{-2\pi i l Z_{mm'}} \rangle = e^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_{mm'}^2 \rangle} \quad (\text{см. гл. 4}).$$

Тогда выражение (7.4.11) можно переписать в виде

$$\mathcal{J} = Cq^2 \sum_m \sum_{m'} N_3 N_3 e^{-2\pi i \xi' (m - m')} e^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_{mm'}^2 \rangle}.$$

При постоянном $n = m - m'$ члены под знаком двойной суммы одинаковы, число таких членов $N_3 - n$. Поэтому в выражении для интенсивности от двойной суммы можно перейти к записи:

$$\mathcal{J} = Cq^2 \sum_{n=-(N_3-1)}^{N_3-1} (N_3 - |n|) e^{-2\pi i \xi' n} e^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle}. \quad (7.4.13)$$

Выражение (7.4.13) зависит от величины $\langle Z_n^2 \rangle$, т. е. от величины среднеквадратичного удлинения расстояния между плоскостями,

ми, отстоящими на n плоскостей друг от друга. Очевидно, $\langle Z_n^2 \rangle$ характеризует деформации, существующие в кристалле. Однако обычно деформацию описывают величиной $\varepsilon = \frac{\sqrt{\langle \Delta \mathcal{D}^2 \rangle}}{\mathcal{D}}$. Величины ε и $\langle Z_n^2 \rangle$ связаны соотношением

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\langle Z_n^2 \rangle}}{n}. \quad (7.4.14)$$

Выражение (7.4.13) описывает распределение интенсивности в обратном пространстве вдоль оси l вблизи узла $00l$. Очевидно, коэффициенты фурье-разложения этого выражения могут быть определены согласно (7.4.5). Интервал разложения равен 1 $(-1/2, +1/2)$ в пространстве индексов.

Тогда

$$\mathcal{A}^u(n) = Cq^2 \int_{-1/2}^{1/2} \sum_{n'} (N_3 - |n'|) e^{-2\pi^2 l'^2 \langle Z_n^2 \rangle} e^{2\pi i \xi' (n - n')} d\xi'.$$

Интегрирование и суммирование можно поменять местами. При всех значениях $n' \neq n$ интеграл обращается в нуль. Тогда

$$\mathcal{A}^u(n) = Cq^2 (N_3 - n) e^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle}. \quad (7.4.15)$$

Учитывая, что $\langle Z_n^2 \rangle = n^2 \varepsilon^2$, видим, что экспоненциальный множитель быстро падает с ростом n , а следовательно, можно пренебречь n в сомножителе $(N_3 - n)$, так как по условию N_3 очень велико. Тогда окончательно

$$\mathcal{A}^u(n) = Cq^2 N_3 e^{-2\pi^2 l^2 \varepsilon^2 n^2}.$$

Из этого выражения следует, что $\left. \frac{d\mathcal{A}^u(n)}{dn} \right|_{n=0} = 0$. (7.4.16)

Значение интенсивности нормируется так, что $\mathcal{A}^u(0) = 1$. Условия нормировки те же, что и в случае микродисперсности. Типичный вид кривой $\mathcal{A}^u(n)$ приведен на рис. 69. Чрезвычайно существенно, что коэффициенты разложения $\mathcal{A}^u(n)$ и $\mathcal{A}^z(n)$ различно зависят от порядка отражения $00l$. Это является следствием того, что все узлы обратной решетки в случае мелкодисперсности расширяются одинаково, а в случае микронапряжений размытие их растет пропорционально величине вектора \mathbf{H} (см. § 1, гл. 7).

Очевидно, выражение (7.4.15) определяет коэффициенты фурье-разложения в том случае, когда в мелко-

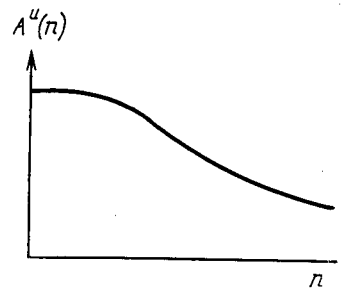


Рис. 69. Вид кривой зависимости коэффициентов $\mathcal{A}^u(n)$ от порядка разложения n

дисперсном образце имеются микронапряжения. Тогда, применяя прежние условия нормировки, получим

$$\mathcal{A}(n) = \mathcal{A}^{\mathcal{Z}}(n) \mathcal{A}^u(n) \quad \text{и} \quad \mathcal{A}(0) = 1, \quad \mathcal{A}^{\mathcal{Z}}(0) = 1, \quad \mathcal{A}^u(0) = 1.$$

Используя разную зависимость $\mathcal{A}^{\mathcal{Z}}(n)$ и $\mathcal{A}^u(n)$ от порядка отражения 00l, можно в общем случае найти эти коэффициенты. Действительно,

$$\ln \mathcal{A}(n) = \ln \mathcal{A}^{\mathcal{Z}}(n) - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle.$$

Построение прямых $\ln \mathcal{A}(n) = \varphi(l^2)$ позволяет определить $\langle Z_n^2 \rangle$ (по их наклону) и $\ln \mathcal{A}^{\mathcal{Z}}(n)$ (по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат). Затем, построив график зависимости $\mathcal{A}^{\mathcal{Z}}(n)$ от n , можно найти производную, проводя касательную к кривой в точке $n=0$, а отсюда $\langle N_3 \rangle$, равное отрезку, отсекаемому этой касательной на оси абсцисс.

Мы рассмотрели самостоятельно два вопроса: вопрос о нахождении коэффициентов фурье-разложения кривой физического размытия по экспериментально измеренным кривым эталона и исследуемого образца (в прямом пространстве) и вопрос о связи между коэффициентами фурье-разложения интенсивности в обратном пространстве. Кривая $\mathcal{J}_{\text{max}}(x)$ и выражение для интенсивности в форме (7.4.13) описывают распределение интенсивности вблизи одного и того же узла обратной решетки: первая — в пространстве углов 2θ и второе — в обратном пространстве. Выражения для интегральной интенсивности, полученные интегрированием в прямом и обратном пространстве, одинаковы (см. гл. 3), а распределение интенсивности по углам 2θ определяется лишь распределением интенсивности вдоль вектора обратной решетки.

Таким образом, переход от обратного пространства к прямому будет заключаться лишь в изменении масштаба или для случая коэффициентов фурье-разложения — в изменении интервала разложения. Очевидно, интервал разложения в пространстве углов 2θ должен браться строго в соответствии с интервалом разложения в обратном пространстве ($\pm a_3^*/2$), так как только в этом случае будет сохраняться порядок разложения и справедливы соотношения для $\mathcal{A}^{\mathcal{Z}}(n)$ и $\mathcal{A}^u(n)$.

В соответствии с формулой (6.1.3) интервал разложения в прямом пространстве

$$\alpha(2\theta) = \frac{\lambda}{a_3 \cos \theta_0} = \left(\pm \frac{\lambda}{2a_3 \cos \theta_0} \right).$$

Назовем этот интервал теоретическим.

Расчет показывает, что обычно при работе с дифрактограммой нельзя осуществить разложение в теоретическом интервале, так как он очень велик. Например, если $a_3 \sim 3 \text{ \AA}$, $\lambda \sim 1,5 \text{ \AA}$ и до $\theta \sim 60^\circ$, то $\alpha(2\theta) = \pm 0,7$ рад. Поэтому при обработке экспериментальных данных выбирается интервал разложения, заведомо

меньший теоретического. При этом нужно помнить, что при изменении интервала разложения изменяется порядок разложения: теоретический порядок разложения (n) связан с экспериментальным (t) соотношением

$$n = \frac{\alpha(2\theta)_{\text{теор}}}{\alpha(2\theta)_{\text{эксп}}} t.$$

При правильном использовании рассматриваемого метода должны быть выполнены два условия:

1) интервалы разложения эталонной и исследуемой кривых должны быть одинаковыми;

2) при работе с линиями разных порядков отражения произвольно выбирается интервал разложения для наиболее размытой из них, т. е. для наибольшего порядка отражения p для остальных кривых (других порядков отражения) интервал рассчитывается по формуле *

$$\alpha(2\theta)_i \text{ эксп} = \alpha(2\theta)_p \text{ выб. эксп} \frac{\cos \theta_{0p}}{\cos \theta_{0i}}$$

где θ_{0i} и θ_{0p} — углы дифракции для i -го и p -го порядков отражения (i меняется от единицы до p).

С учетом всего сказанного можно записать выражения для среднего размера блоков и среднеквадратичной деформации в виде

$$\mathcal{D} = \langle N_3 \rangle a_3 = n a_3 = \frac{\lambda t a_3}{a_3 \cos \theta_{0 \text{ эксп}}} = \frac{\lambda}{\cos \theta_{0 \text{ эксп}}} t \quad (7.4.17)$$

и

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\langle \Delta \mathcal{D}^2 \rangle}}{\mathcal{D}} = \frac{\sqrt{\langle Z_n^2 \rangle}}{n} = \frac{\sqrt{\ln \frac{\mathcal{A}_n(l_1)}{\mathcal{A}_n(l_2)}}}{\pi n \sqrt{2} \sqrt{l_2^2 - l_1^2}} =$$

$$= \frac{\sqrt{\ln \frac{\mathcal{A}_t(l_1)}{\mathcal{A}_t(l_2)}}}{\pi \sqrt{2} \sqrt{l_2^2 - l_1^2}} \frac{a_{\text{эксп}} a_3 \cos \theta_0}{t \lambda}.$$

Так как $(00l_2) = p(00l_1)$, где p — порядок отражения от данного набора плоскостей, и $\frac{a_3}{\sqrt{l_1^2}} = \frac{\lambda}{\sin \theta_0}$, где угол θ_0 берется для первого порядка отражения, то

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\ln \frac{\mathcal{A}_t(l_1)}{\mathcal{A}_t(p)}}}{2\pi \sqrt{2} \sqrt{p^2 - 1}} \frac{a_{\text{эксп}} \operatorname{ctg} \theta_0}{t}. \quad (7.4.18)$$

* Несущественно, что линии разных порядков имеют разную интенсивность, так как интенсивность любой из линий нормируется так, чтобы $\mathcal{A}(0)$ было равно единице.

РАССЕЯНИЕ КРИСТАЛЛАМИ ПРИ НАЛИЧИИ В НИХ
ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ§ 1. Влияние дефектов упаковки
на дифракционную картину

При пластической деформации в некоторых типах кристаллов (например, в кристаллах с гексагональной плотной упаковкой, в гранецентрированных кристаллах) возникают деформационные дефекты упаковки. Такие структуры, как гексагональная плотная упаковка или кубическая гранецентрированная решетка, можно рассматривать построенными из одинаковых слоев плотноупакованных шаров (слои соответствуют плоскостям (0001) и (111) в гексагональной (ГПУ) и кубической (ГЦК) структурах). Разница в этих структурах заключается лишь в различной последовательности слоев. Гексагональную плотную упаковку можно описать как последовательность *ABABAB*, а кубическую гранецентрированную — как *ABCABCABC*. При такой форме записи одинаковые буквы обозначают слои, одинаково расположенные по отношению к начальному слою.

На рис. 70, а изображен слой из равновеликих шаров. Центры шаров этого первого слоя создают сетку, в основе которой лежит равносторонний треугольник или ромб, отмеченный линиями. Три шара *AA'A''* образуют лунку, отмеченную буквой *B*, в которую может лечь шар во втором слое. Такая же лунка *C* образуется между шарами *A'A''A'''*. Однако одновременно в этих лунках два шара поместиться не могут, так как расстояние между лунками меньше чем $2R$. Расстояние $AA' = 2R$, а расстояние $BC = 2R/\sqrt{3}$.

На рис. 70, б лунки типа *B* отмечены треугольниками, типа *C* — крестиками. Каждая система лунок типа *B* или *C* образует сетку, аналогичную сетке, образованной центрами кружков (положениями *A*). Если первый атом второго слоя ляжет в положение *B*, образуется второй слой, в котором атомы лежат в положении треугольников. Пунктиром отмечена сетка, проведенная через положение *A*, а сплошными линиями — через положение *B*. Слой с атомами в положении *B* также образует две системы лунок: одну над положениями *A*, другую — над положениями *C*. Если третий слой ляжет в положение *A*, то период идентичности в направлении, перпендикулярном слою, будет равен толщине двух слоев и получим плотную гексагональную упаковку, последовательность слоев в которой может быть записана как *ABAB* и т. д. Если третий слой ляжет в положение *C* и лишь четвертый — в положение *A*, то получим гранецентрированную кубическую решетку. Период идентичности \mathcal{L} в этой решетке по направлению, перпен-

Рассмотренный метод гармонического анализа формы линии позволяет определять размеры блоков и величину микродеформаций в исследуемом образце, не делая никаких предположений относительно того, какого вида кривыми описываются экспериментальные линии эталона и исследуемого образца.

Суммируя все вышеизложенное, можно сказать, что существуют два метода определения размера блоков и микродеформаций*. Первый метод, основанный на измерении интегральной ширины линии и выбора аппроксимирующих функций, гораздо хуже обоснован теоретически. Второй метод свободен от этих недостатков. Однако экспериментальные ошибки сильнее сказываются на результатах расчетов методом гармонического анализа, чем в методе интегральной ширины линий, так как в первом случае очень существенно правильное проведение линии фона, в то время как ошибка в проведении линии фона мало влияет на интегральную ширину. Кроме того, метод гармонического анализа значительно более трудоемок. Поэтому, если не существенны точные значения величин ϵ и \mathcal{D} , а важен лишь ход их изменения в процессе обработки образца, можно, проверив результаты методом гармонического анализа, скажем, при одном режиме обработки, пользоваться методом аппроксимирующих функций для следующих образцов или режимов обработки.

Если использование разных функций для $\mathcal{M}(x)$ и $\mathcal{N}(x)$ дает несколько различные значения ϵ и \mathcal{D} (различающиеся даже на 50%), но ход изменения их в процессе термообработки будет одинаковым, то задача будет решена.

Такое «легкое» отношение к абсолютному значению величины размера блоков мозаики, определяемого из этих опытов, связано еще и с тем, что рентгенографический размер блоков (размер областей когерентного рассеяния) может не совпадать с истинным размером блока, если угол поворота блоков (угол мозаичности) мал. Так, показано [8], что $\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 + b/\eta$, где \mathcal{D} — размер блока, измеряемый рентгенографически, \mathcal{D}_0 — истинный размер блока, а η — средний угол мозаичности. Такое отличие области когерентного рассеяния от размера блока связано при малом угле мозаичности с интерференцией лучей, рассеянных отдельными блоками.

Второй причиной, заставляющей считать, что из рентгеновских измерений нельзя получить точных абсолютных значений размеров блоков, является наличие в кристаллах ошибок упаковки, которые рентгенографически проявляются так же, как размельчение блоков мозаики (см. гл. 8).

* В последние годы для определения размера блоков и величины микродеформаций также используется метод второго момента кривой распределения интенсивности в дифракционном максимуме. Описание этого метода можно найти в [9—10].

дикулярному слою, будет равен $3d$, где d — толщина слоя. (В кубической решетке $d_{111} = a/\sqrt{3}$, $\mathcal{G}_{111} = 3d_{111} = \sqrt{3}a$.) Последовательность для ГЦК может быть записана $ABCABC...$ и т. д. Это так называемая трехслойная упаковка.

В принципе могут существовать упаковки и с большим числом слоев в элементарной ячейке, например последовательность $ABCSABCSB...$ и т. д. [1]. Такие структуры известны: например, топазная четырехслойная упаковка, многослойные упаковки в

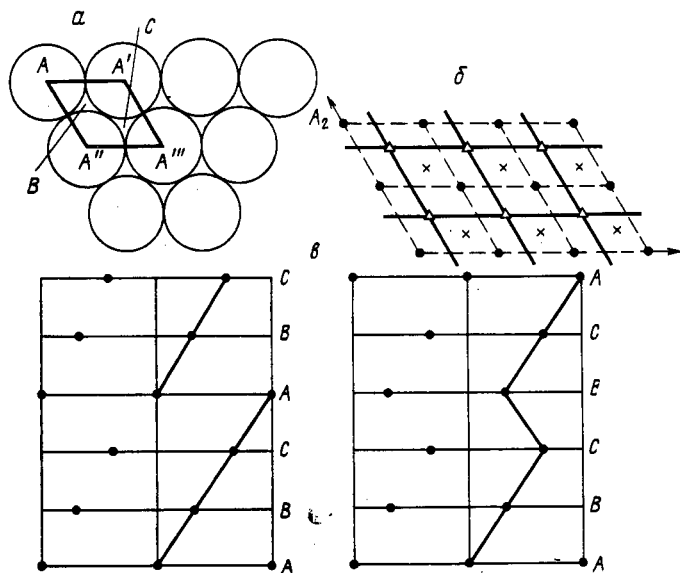


Рис. 70. Схемы упаковки слоев в кубической гранецентрированной решетке: а — плотная кладка шаров в одном слое; б — возможное взаимное расположение плотноупакованных слоев; в — схема расположения слоев в сечении кристалла плоскостью (110); г — то же самое при наличии деформационного дефекта упаковки

Si, C (51-слойная, 17-слойная и т. д. [2]). Однако в металлах мы встречаемся только с двумя типами упаковок — такими, как двух-слойная и трехслойная. Разница энергий решетки для этих двух типов упаковки очень невелика, а поэтому ряд металлов имеет изоморфные модификации обоих типов. Кроме того, возможно образование кристаллов этих металлов с ошибками в упаковке слоев.

Ошибкой упаковки назовем нарушение последовательности чередования слоев в каком-либо месте кристалла. Такая ошибка может быть вызвана условиями роста или коагуляцией вакансий, образующих полость с дальнейшим захлопыванием этой полости, или, наконец, неполным сдвигом решетки вдоль плоскости скольжения одновременно по двум направлениям скольжения. Дейст-

вительно, если плоскость слоя имеет индексы (111), то направления, проходящие через атомы AA' и AA'' , имеют индексы $[110]$ и $[011]$ соответственно. Оба направления есть направления скольжения. Если скольжение одновременно осуществляется вдоль обоих этих направлений, то это эквивалентно скольжению вдоль направления $[12\bar{1}]$. Смещение плоскости на период решетки приводит слой в положение, эквивалентное его начальному положению. Но может осуществиться и частичное скольжение на $1/3$ периода, тогда слой A перейдет в положение B или слой B — в положение C .

Схематически кристалл с ошибками упаковки и без них изображен на рис. 70, в, г. Это лишь один из видов ошибок упаковки, который мы назовем деформационными ошибками [3].

Наша задача заключается в выяснении влияния таких деформационных ошибок упаковки на картину дифракции рентгеновских лучей [4, 5]. Для описания кристалла в этом случае удобно ввести такую систему координат, чтобы две оси лежали в плоскости слоя, а третья — была к нему перпендикулярна. Для простоты рассмотрим кубическую гранецентрированную решетку. В этом случае ось A_3 направлена по направлению $[111]$, а оси A_1 и A_2 — вдоль направлений $[110]$ и $[011]$ кубической решетки. Подобное преобразование осей (табл. VIII) соответствует переходу к гексагональной системе координат, причем элементарная ячейка теперь содержит три атома. Ясно, что расстояние между слоями равно $A_3/3$. В табл. VIII дана сводка формул для преобразования осей и индексов плоскостей при переходе от кубической решетки к гексагональной.

Таблица VIII

Преобразование осей	Преобразование индексов
$A_1 = -\frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2} + 0$	$H = -\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + 0$
$A_2 = 0 - \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2}$	$K = 0 - \frac{k}{2} + \frac{l}{2}$
$A_3 = a_1 + a_2 + a_3$	$L = h + k + l$

Если какой-либо слой теперь принять за слой сорта A , то два последующих слоя (B и C) могут быть получены соответствующим смещением относительно слоя сорта A (рис. 70, б).

Обозначим структурные амплитуды элементарных ячеек одного слоя соответственно F_A , F_B и F_C . Тогда $F_A = f$,

$$F_B = F_A e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \left(s, \frac{A_1 - A_2}{3} \right)} \text{ и } F_C = F_A e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \left(s, \frac{A_1 - A_2}{3} \right)}.$$

Выражение для интенсивности рассеяния такой стопкой плоскостей можно записать в виде

$$I = \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m'_1 m'_2 m'_3} F_{m_1 m_2 m_3} F_{m'_1 m'_2 m'_3}^* e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S \cdot R_{m_1 m_2 m_3} - R_{m'_1 m'_2 m'_3})}, \quad (8.1.1)$$

где суммирование ведется по числу элементарных (плоских) ячеек в слое (m_1 и m_2) и по числу слоев (m_3)

$$R_{m_1 m_2 m_3} = m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 \frac{A_3}{3}.$$

$F_{m_1 m_2 m_3}$ может принимать одно из значений F_A , F_B или F_C , т. е. зависит фактически только от номера слоя m_3 .

Выражение (8.1.1) можно переписать в другой форме, если учесть, что суммирование по m_1 и m_2 дает выражение типа $\frac{\sin^2 N x}{\sin^2 x}$.

Обозначим этот сомножитель через ψ^2 . Двойную сумму по m_3 можно заменить одной суммой, если учесть, что число пар, находящихся на расстоянии m_3 слоев друг от друга, равно $(N_3 - m_3)$, где N_3 — полное число слоев. В этом случае нужно брать среднее значение величины $F_{m_3} F_{m_3}^*$. Тогда

$$I = \psi^2 \sum_{m_3=-(N_3-1)}^{N_3-1} (N_3 - |m_3|) \langle F_{m_3} F_{m_3}^* \rangle e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S \cdot A_3) \frac{m_3}{3}}. \quad (8.1.2)$$

Далее необходимо подсчитать $\langle F_{m_3} F_{m_3}^* \rangle$ с учетом ошибок в упаковке слоев. Под вероятностью появления дефекта упаковки α будем понимать вероятность такого события, когда за слоем сорта A следует вместо слоя сорта B слой сорта C , за слоем сорта B — слой сорта A или за слоем сорта C — слой сорта B . Будем считать α малой величиной. Для подсчета $\langle F_{m_3} F_{m_3}^* \rangle$ необходимо, кроме того, знать, какова вероятность того, что два слоя, находящиеся на расстоянии m_3 слоев друг от друга, одинаковые или различные.

Обозначим через P_m^0 вероятность того, что m_3' слой, который будем называть просто слоем m , повторяет слой m_3 , который будем называть нулевым. Это значит, что если нулевой слой есть слой сорта A , то и m -ный — слой A , если нулевой слой есть слой сорта B , то и m -ный — слой B ; если нулевой слой есть слой сорта C , то и m -ный — C . Обозначим через P_m^+ и P_m^- вероятность того, что m -ный слой повторяет слой, следующий за нулевым или предыдущий в нормальной последовательности ABC . То есть, если нулевой слой есть слой A , то вероятность слоя m быть слоем C обозначим P_m^- , а вероятность быть слоем B — P_m^+ . Если нулевой слой B , то вероятность того, что m -ный слой C есть P_m^+ , а вероятность того, что m -ный слой A есть P_m^- и т. д.

Очевидно,

$$P_m^+ + P_m^- + P_m^0 = 1 \quad (8.1.3)$$

для любого m . Тогда

$$\langle F_{m_3} F_{m_3}^* \rangle = \frac{1}{3} (F_A F_A^0 P_m^0 + F_A F_B^+ P_m^+ + F_A F_C^- P_m^- + F_B F_A^+ P_m^+ + F_B F_B^0 P_m^0 + F_B F_C^- P_m^- + F_C F_A^- P_m^- + F_C F_B^+ P_m^+ + F_C F_C^0 P_m^0). \quad (8.1.4)$$

Если в уравнение (8.1.4) подставить значения F_A , F_B и F_C , то

$$\begin{aligned} \langle F_{m_3} F_{m_3}^* \rangle &= f^2 [P_m^0 + P_m^+ e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S \cdot \frac{A_1 - A_2}{3})} + P_m^- e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (S \cdot \frac{A_1 - A_2}{3})}] = \\ &= f^2 [P_m^0 + P_m^+ e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{H-K}{3}} + P_m^- e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \frac{H-K}{3}}]. \end{aligned} \quad (8.1.5)$$

Задача сводится к вычислению величин P_m^0 , P_m^+ и P_m^- в функции вероятности появления ошибки α в правильной последовательности слоев. Однако уже на этом этапе можно отметить следующее. Для $H-K=3n$, где n — целое число, $\langle F_{m_3} F_{m_3}^* \rangle = f^2$,

так как $P_m^0 + P_m^+ + P_m^- = 1$. Для дифракционных максимумов с такими индексами сумма (8.1.2) дает просто лауэвскую функцию, умноженную на f^2 , т. е. на этих максимумах наличие ошибок упаковки не сказывается.

Рассчитаем сначала величину P_m^0 . Пусть нулевой слой будет слоем A . Тогда, по определению величин P , $(m-2)$ -й слой может быть слоем A с вероятностью P_{m-2}^0 , слоем B с вероятностью P_{m-2}^+ или слоем C с вероятностью P_{m-2}^- . Можно выразить P_m^0 через эти величины и вероятность появления ошибки α , если воспользоваться схемой рис. 71 (см. стр. 154).

Пусть слой $(m-2)$ есть слой A (вероятность этого P_{m-2}^0). Тогда слой $(m-1)$ может быть либо слоем B , либо слоем C , но не может быть слоем A . Вероятность того, что это слой B , равна $P_{m-2}^0 (1-\alpha)$, а вероятность того, что он слой C , равна $P_{m-2}^0 \alpha$. Путем тех же рассуждений переходим к слою m .

Из схемы видно, что слой m может быть слоем A за счет четырех комбинаций, откуда

$$1) P_m^0 = P_{m-2}^0 2\alpha (1-\alpha) + P_{m-2}^+ (1-\alpha)^2 + P_{m-2}^- \alpha^2;$$

$$2) P_{m-1}^0 = P_{m-2}^+ \alpha + P_{m-2}^- (1-\alpha).$$

Присоединим сюда уравнение

$$3) P_{m-2}^0 + P_{m-2}^- + P_{m-2}^+ = 1.$$

Из этой системы уравнений можно исключить P_{m-2}^+ и P_{m-2}^- . Тогда получим рекуррентную формулу, связывающую P_m^0 , P_{m-1}^0 , P_{m-2}^0 ,

$$P_m^0 + P_{m-1}^0 + (1-3\alpha+3\alpha^2) P_{m-2}^0 = 1 - \alpha + \alpha^2. \quad (8.1.6)$$

Решение этого уравнения будем искать в форме $P_m^0 = a + bx^m$, где a , b и x не зависят от m . Используя условия $P_0^0 = 1$ и $P_1^0 = 0$, для F_m^0 получим окончательное выражение

$$P_m^0 = \frac{1}{3} + \frac{1}{3}(-1)^m \left(\frac{1-is}{2} \right)^m + \frac{1}{3}(-1)^m \left(\frac{1+is}{2} \right)^m, \quad (8.1.7)$$

где $s = \sqrt{3}(1-2\alpha)$.

Воспользуемся тригонометрической формой записи комплексных величин. Тогда

$$P_m^0 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} [-(1-3\alpha + 3\alpha^2)^{1/2}]^m \cos m\theta, \quad (8.1.8)$$

где $\theta = \arctg \sqrt{3}(1-2\alpha)$.

Рис. 71. К выводу уравнения (8.1.6)

Для поликристаллического образца последовательность слоев CAB столь же вероятна, как и последовательность BAC , так как рассматриваются разные кристаллики образца. Тогда

$$P_m^- = P_m^+ = \frac{1-P_m^0}{2}$$

и

$$P_m^+ = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} [-(1-3\alpha + 3\alpha^2)^{1/2}]^m \cos m\theta. \quad (8.1.9)$$

Подставив выражение для P_m^+ , P_m^- в форму (8.1.9) и для P_m^0 в форму (8.1.8) в формулу (8.1.5), получим

$$\langle F_m F_m^* \rangle = f^2 \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \mathcal{B}(m) \cos m\theta + \frac{2}{3} \cos 2\pi \frac{H-K}{3} - \frac{2}{3} \mathcal{B}(m) \cos m\theta \cos 2\pi \frac{H-K}{3} \right],$$

где

$$\mathcal{B}(m) = (-1)^m [1-3\alpha + 3\alpha^2]^{m/2}.$$

Так как α — малая величина, то $[1-3\alpha + 3\alpha^2]^{m/2}$ можно положить равным $(1-1,5\alpha)^m$. Для рассматриваемых узлов

$$\frac{H-K}{3} = 3n \pm 1 \quad \cos 2\pi \frac{H-K}{3} = -\frac{1}{2}.$$

* Пренебрегаем членом α^2 по сравнению с α и, разложив в ряд выражение $(1-3\alpha)^{1/2}$, оставляем два первых члена.

Для отрицательных m решение уравнения (8.1.6) отыскивается в форме $a+bx^{-m}$ и $\mathcal{B}(m) = (-1)^{|m|} (1-3\alpha + 3\alpha^2)^{|m|/2}$. В итоге для интенсивности узлов типа $(H-K)/3 = 3n \pm 1$ получаем:

$$I = \psi^2 f^2 \sum_{m=-(N_s-1)}^{m=N_s-1} (-1)^{|m|} (N_s - |m|) (1-1,5\alpha)^{|m|} \cos m\theta \cos 2\pi m \frac{\xi}{3}, \quad (8.1.10)$$

где ξ — текущая координата вдоль оси L . В последнем выражении заменим произведение косинусов на сумму, а множитель $(-1)^{|m|}$ внесем под знак косинуса. Тогда выражение (8.1.10) можно записать в виде

$$I = f^2 \frac{\psi^2}{2} \sum_{m=-(N_s-1)}^{m=N_s-1} (N_s - |m|) Z^{|m|} \cos 2\pi m \left(\frac{\xi+1}{3} + \frac{\sqrt{3}\alpha}{4\pi} \right) + f^2 \frac{\psi^2}{2} \sum_{m=-(N_s-1)}^{m=N_s-1} (N_s - |m|) Z^{|m|} \cos 2\pi m \left(\frac{\xi-1}{3} - \frac{\sqrt{3}\alpha}{4\pi} \right), \quad (8.1.11)$$

где $Z = 1-1,5\alpha$ и вместо θ подставлено его значение

$$\theta = \frac{\pi}{3} - \frac{\sqrt{3}\alpha}{2} \quad (\text{с учетом малости величины } \alpha).$$

Проанализируем полученное выражение. Сумма типа $\sum_{m \rightarrow \infty} A_m \cos 2\pi m\delta$ достигает своего максимального значения, как

известно, при целочисленных значениях δ . При отсутствии дефектов упаковки первый член выражения (8.1.11) имеет максимальное значение при целочисленном $\xi = L = 3n - 1^*$ и обращается в нуль при $L = 3n + 1$. Второй член, наоборот, описывает интенсивность рефлексов с $L = 3n + 1$. При наличии дефекта упаковки, как видно, положение интерференционных максимумов смещается. Действительно, выражение (8.1.11) обращается в максимум при

$$\frac{\xi+1}{3} + \frac{\sqrt{3}\alpha}{4\pi} = \pm n \quad \text{и} \quad \frac{\xi-1}{3} - \frac{\sqrt{3}\alpha}{4\pi} = \pm n,$$

или

$$\xi' = \xi - L = \begin{cases} -3 \frac{\sqrt{3}\alpha}{4\pi} & \text{при } L = \pm 3n - 1, \\ 3 \frac{\sqrt{3}\alpha}{4\pi} & \text{при } L = \pm 3n + 1. \end{cases} \quad (8.1.12)$$

Знак минус перед членом $\frac{3\sqrt{3}\alpha}{4\pi}$ означает, что при положительных L узлы обратной решетки смещаются к началу координат

* Из таблицы преобразования индексов видно, что $L = 3K - 2(H-K)$, поэтому условие $H-K = 3n$ совпадает с условием $L = 3n$, а $H-K = 3n \pm 1$ — с условием $L = 3n \pm 1$.

(вдоль оси ξ), при отрицательных L — от начала координат. Знак плюс соответствует при положительных L смещению от начала координат (увеличение угла ϑ), при отрицательных L — смещению к началу координат (уменьшение угла ϑ).

На рис. 72 показано положение узлов в обратном пространстве вдоль оси $\xi(L)$, стрелками указаны направления смещения соответствующих узлов при наличии в образце дефектов упаковки. Величина смещения пропорциональна величине a .

Если известно смещение максимума в обратном пространстве, то, используя соотношение (6.1.3), можно рассчитать величину смещения в пространстве углов 2ϑ . Однако нужно иметь в виду, что формулы (8.1.12) определяют смещение пика вдоль оси ξ ,

а в общем случае направление вектора обратной решетки не совпадает с этим направлением. Поэтому необходимо найти связь между смещением пика вдоль оси ξ и его же смещением вдоль вектора \mathbf{H} .

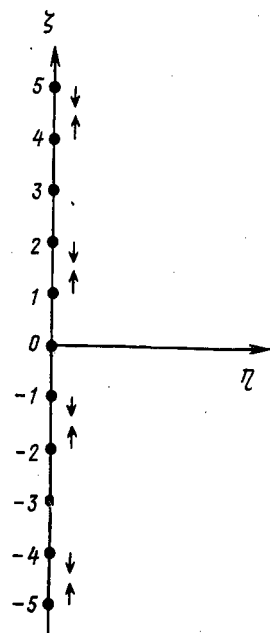


Рис. 72. Схема смещения узлов обратной решетки вдоль оси ξ при наличии в кристалле деформационных дефектов упаковки. Стрелками указано направление смещения

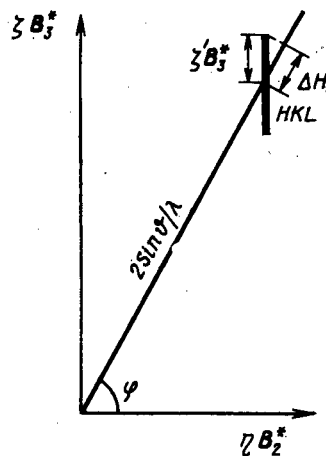


Рис. 73. Связь между вектором дифракции и гексагональными осями

Пусть некоторый узел обратной решетки HKL находится на сфере отражения, тогда (рис. 73)

$$\Delta H = \xi' |\mathbf{B}_3^*| \sin \varphi, \quad (8.1.13)$$

где φ — угол между осью \mathbf{B}_2^* и вектором \mathbf{H} , $|\mathbf{B}_3^*| = 1/A_3 = 1/\sqrt{3}a$, где a — постоянная кубической решетки. Очевидно,

$$|\sin \varphi| = L \frac{|\mathbf{B}_3^*|}{|\mathbf{H}|}.$$

Тогда, используя соотношение $\frac{2a \sin \vartheta}{\lambda} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, где hkl — индексы стражения в кубической установке кристалла, получим

$$\Delta(2\vartheta) = \frac{\Delta H \lambda}{\cos \vartheta} = \pm \frac{\sqrt{3}}{2\pi} a \frac{h+k+l}{h^2+k^2+l^2} \operatorname{tg} \vartheta. \quad (8.1.14)$$

На рентгенограмме, однако, на одно дебаевское кольцо попадают отражения от плоскостей с разными HKL , а следовательно, результирующее смещение линий определяется как среднее от сме-

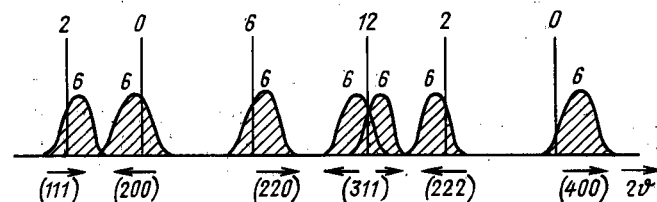


Рис. 74. Схема смещений и размытия дебаевских линий при наличии деформационных ошибок упаковки в ГЦК структуре

щения всех компонент данной линии, причем разные компоненты могут смещаться в разные стороны.

Пусть P — фактор повторяемости. Тогда смещение соответствующей линии на дебаграмме можно определить по формуле

$$\Delta(2\vartheta) = \frac{\sqrt{3}a}{2\pi} \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\sum_P (h+k+l) \delta}{P},$$

где δ принимает значения $0, \pm 1$ в соответствии с тем, каким условиям удовлетворяет L ($L=3n+0$; $L=3n\pm 1$). Например, две компоненты отражения $\{111\}$ — (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ удовлетворяют условию $L=\pm 3n$ ($L=\pm 3n+0$) и не смещаются. Шесть компонент типа $(1\bar{1}1)$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ в соответствии с условием (8.1.12) смещаются в сторону больших углов ϑ ($L=+1 \rightarrow L=0+1$, $\delta=1$; $L=-1 \rightarrow L=0-1$, $\delta=-1$). Результирующее смещение будет составлять $+6/8$ от величины смещения, даваемого выражением (8.1.14). В первом

столбце табл. IX приведены значения $\frac{\sum_P (h+k+l) \delta}{P(h^2+k^2+l^2)}$ для ряда линий кубической гранецентрированной решетки; на рис. 74 приве-

дена схема смещений линий дебаеграммы для этой же решетки (стрелками отмечено направление смещения, цифры сверху указывают число смещающихся и несмещающихся компонент).

Таблица IX

hkl	$\frac{\sum_P (h+k+l) \delta}{P(h^2+k^2+l^2)}$	$\frac{\sum_P (h+k+l) \delta }{P\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$
111	$1/4$	$\sqrt{3/4}$
200	$-1/2$	1
220	$1/4$	$1/\sqrt{2}$
311	$-1/11$	$3/2 \sqrt{11}$
222	$-1/8$	$\sqrt{3/4}$
400	$1/4$	1

Для дальнейшего анализа влияния дефектов упаковки на дифракционную картину выражение (8.1.11) применительно к дебаеграмме удобно представить в виде

$$I = \psi^2 \sum_{m=-(N_3-1)}^{m=N_3-1} (N_3 - |m|) Z^{|m|} \cos 2\pi m \left[\frac{\xi - L}{3} - \left(\pm \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \alpha \right) \right]. \quad (8.1.15)$$

Записывая выражение для интенсивности в таком виде, фактически учли фактор повторяемости для рефлексов HKL и $H\bar{K}\bar{L}$, который равен двум. (Узлы HKL и $H\bar{K}\bar{L}$ всегда смещаются так, что подобное смещение приводит либо к увеличению, либо к уменьшению вектора \mathbf{H} (рис. 72).)

Выражение (8.1.15) описывает распределение интенсивности в обратном пространстве вдоль оси ξ . Введем сокращение $\left[\frac{\xi - L}{3} - \left(\pm \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \alpha \right) \right] = \xi'$ и проанализируем коэффициенты фурье-разложения интенсивности (см. гл. 7, § 4). Предположим, что размеры блоков в направлении A_3 велики, т. е. $N_3 \rightarrow \infty$ и $(N_3 - |m|)$ можно заменить на N_3 . Тогда

$$\mathcal{A}(n) = N_3 \int_{-1/2}^{1/2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} Z^{|m|} e^{-2\pi i m \xi'} e^{2\pi i n \xi'} d\xi' = N_3 Z^n = N_3 (1 - 1,5\alpha)^n.$$

Разлагая $(1 - 1,5\alpha)^n$ в ряд по степеням n и учитывая малость α , получим

$$\mathcal{A}(n) = (1 - 1,5\alpha n) N_3, \quad \frac{1}{\mathcal{A}(0)} \frac{d\mathcal{A}(n)}{dn} \Big|_{n=0} = -1,5\alpha.$$

Вид $\mathcal{A}(n)$ показывает, что дефекты упаковки влияют на ширину узла так же, как мелкодисперсность. Если размеры блоков велики, то при наличии дефектов упаковки можно говорить о некотором эквивалентном размере блоков, равном $D_{\text{экв}} = 1/|3B_3^*| 1,5\alpha = d_{111}/1,5\alpha$, где d_{111} — есть расстояние между слоями вдоль направления A_3 (или направления $[111]$ в кубической границентрированной решетке).

При существовании дефектов упаковки в образце с малыми размерами блоков коэффициенты фурье-разложения имеют вид

$$\mathcal{A}(n) = (N_3 - n) Z^n = (N_3 - n) (1 - 1,5\alpha n).$$

Воспользуемся тем, что α мало и практически используются коэффициенты $\mathcal{A}(n)$ для малых значений n . Тогда

$$\frac{1}{\mathcal{A}(0)} \frac{d\mathcal{A}(n)}{dn} \Big|_{n=0} = - \left(\frac{1}{N_3} + 1,5\alpha \right),$$

или

$$\left(\frac{1}{N_3} \right)_{\text{эфф}} = \frac{1}{N_3} + 1,5\alpha, \quad (8.1.16)$$

где $N_{3\text{эфф}}$ — определяемое из эксперимента значение числа слоев в направлении $[111]$ кубической решетки при наличии дефектов упаковки в образце с малым размером блоков.

Формула (8.1.16) справедлива для отражений с индексами $00L$. На одно дебаевское кольцо попадают отражения от плоскостей с разными индексами HKL , т. е. наблюдаемая картина определяется сложением интенсивностей от узлов, размытых и сдвинутых за счет дефектов упаковки, и от узлов, неразмытых и находящихся точно в положениях $\xi = L = 3n$. В связи с этим рассмотрим два вопроса: вопрос о сложении компонент линий, имеющих разную ширину, и вопрос о влиянии смещения отдельных компонент на конечную ширину дебаевской линии.

Для решения второго вопроса необходимо проанализировать, как соотносятся между собой величины смещений пиков и величины их размытия. Если они окажутся соизмеримыми, то необходимо будет учесть дополнительное размытие дебаевской линии за счет смещения отдельных компонент, ее составляющих (этот эффект аналогичен эффекту влияния монохроматичности излучения на ширину линий дебаеграммы).

Ширина (интегральная) узла обратной решетки, определяемая наличием дефекта упаковки в наименее благоприятном случае ($N_3 \rightarrow \infty$), определяется соотношением

$$\Delta H_1 = |3B_3^*| \frac{1}{N_{\text{экв}}} = 1,5\alpha |3B_3^*|.$$

Смещение пика

$$\Delta H_2 = \frac{\sqrt{3}\alpha}{4\pi} |3B_3^*| \approx 0,15\alpha |3B_3^*|,$$

т. е. смещение пика даже в наименее благоприятном случае, почти в десять раз меньше его интегральной ширины, а поэтому можно не учитывать влияния смещения дебаевской линии на ее ширину.

Результирующее размытие линий дебаеграммы будет определяться средней величиной размытия, взятой по всем компонентам данного рефлекса, как размытым, так и неразмытым. Надо учесть, что формула (8.1.16) дает размытие вдоль оси ζ , но уже в масштабе $\zeta|3B_3|$, а в общем случае (аналогично смещению пика) необходимо знать величину размытия вдоль вектора H .

Переход от размытия вдоль оси ζ (но с учетом масштаба) к размытию вдоль оси H задается формулой (8.1.13). Поправку на переход от одних осей к другим нужно вводить лишь во второй член формулы (8.1.16), так как (рассматриваем только равноосные кристаллики) узлы обратной решетки за счет мелкодисперсности размыты одинаково во всех направлениях. Для одной из компонент второго члена формулы (8.1.16) можно записать

$$\Delta H = \frac{1,5a}{d_{111}} \sin \varphi = \frac{1,5a}{a} \frac{|h+k+l|}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}. \quad (8.1.17)$$

Полное размытие узла согласно (8.1.16) и (8.1.17) будет определяться формулой

$$\Delta H = \frac{1}{\mathcal{D}_{\text{эфф}}} = \frac{1}{\mathcal{D}_0} + \frac{1,5a}{a\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{\sum_P |(h+k+l)\delta|}{P}.$$

Значения величины $\frac{\sum_P |(h+k+l)\delta|}{P\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ для разных линий в случае кубической гранецентрированной решетки приведены в табл. IX.

Таким образом, дефекты упаковки в поликристаллическом образце приводят к размытию и смещению дебаевских линий. По смещению дебаевских линий можно определить вероятность появления ошибки упаковки α , затем, используя метод гармонического анализа, можно определить эффективный размер блоков $\mathcal{D}_{\text{эфф}}$ и, наконец, используя уравнение (8.1.17) и зная a , найти истинный размер блоков.

При определении α по смещению линий лучше всего измерять расстояние между линиями (111) и (200) рентгенограммы, так как они смещаются навстречу друг другу. Однако величина этого смещения очень невелика:

$$\Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111}) = -6\alpha.$$

И так как α есть величина порядка 10^{-3} — 10^{-2} , то в лучшем случае это смещение составляет 10 мин. Для пары линий (400) и (222) это смещение больше, но в этом случае точность измерения положения максимумов мала, так как измеряется положение

сильно размытых (углы θ велики) линий на дебаеграмме деформированного образца. В принципе α можно определить и по расширению линий, используя то, что линии с разными индексами расширяются из-за дефектов упаковки по-разному. Однако возникает трудность, вызванная тем, что значение модуля упругости зависит от направления в кристалле, и линии с разными индексами могут размываться по-разному и без дефектов упаковки.

Мы рассмотрели здесь влияние на распределение интенсивности только деформационных дефектов упаковки. Однако часто, в особенности в процессе роста, возникает так называемый двойниковый дефект упаковки, когда последовательность ABC сменяется на последовательность ACB . Наличие таких дефектов упаковки приводит также к размытию и расширению линий, но расширение при этом является асимметричным.

Ошибки упаковки часто встречаются и в гексагональных [6—7] и в кубических объемноцентрированных (в плоскости (211)) металлах [8, 9]. Их влияние на распределение интенсивности можно рассчитать аналогично только что изложенному, но результаты расчетов показывают, что никакого смещения линий на дебаеграмме не возникает, а обнаруживается лишь расширение линий. В этом случае α можно определять, лишь используя резкую зависимость расширения от индексов интерференции. Все детали расчета по всем трем типам решеток можно найти в работе [10].

§ 2. Рассеяние на модулированных структурах

В пятой главе отмечалось, что при условии

$$\omega_{AB} < \frac{\omega_{AA} + \omega_{BB}}{2},$$

где ω_{AA} , ω_{AB} и ω_{BB} — энергии взаимодействия атомов соответствующих сортов, в твердом растворе образуются сегрегации, приводящие к распаду твердого раствора на две фазы, каждая из которых обогащена одним из компонент сплава. В твердых растворах наблюдается, однако, перераспределение концентраций атомов разного сорта еще и до появления каких-либо выделений новых фаз. Это так называемая стадия предвыделений. В настоящем учебном пособии мы не имеем возможности рассмотреть все довольно большое разнообразие неоднородностей, возникающих в твердых растворах на стадии предвыделений, и ограничимся лишь картиной рассеяния на так называемых модулированных структурах.

Модулированной называется структура, которая характеризуется флюктуациями состава вдоль какого-либо направления в кристалле, причем флюктуации распространяются по всему объему кристалла. Распределение концентрации можно описать с по-

мощью некоторой периодической функции, в частности синусоидальной. Амплитуда отклонения концентрации от среднего значения при этом мала, а длина волны распределения много больше периода решетки.

Ниже проведен расчет интенсивности рассеяния рентгеновских лучей на модулированных структурах [6].

Пусть рентгеновские лучи отражаются от стопки из N плоскостей. Выберем оси координат так, чтобы ось x была нормальна к плоскостям этой стопки, а оси y и z лежали в плоскости.

Пусть вдоль оси x возникает модулированная структура; концентрация $c_A(x)$ сплава при этом описывается функцией

$$c_A(x) = \langle c_A \rangle \left(1 + \tau \sin \frac{2\pi x}{\Lambda} \right),$$

где $\langle c_A \rangle$ — средняя концентрация компонента A , τ — амплитуда, а Λ — длина волны модуляции. Так как атомы разного сорта имеют разные размеры и разные рассеивающие способности, то межплоскостное расстояние $a(x)$ и рассеивающая способность плоскостей $f(x)$ вдоль оси x будут также изменяться по законам

$$\begin{aligned} a(x) &= \langle a \rangle \left(1 + \varepsilon \sin \frac{2\pi x}{\Lambda} \right), \\ f(x) &= \langle f \rangle \left(1 + \delta \sin \frac{2\pi x}{\Lambda} \right), \end{aligned} \quad (8.2.1)$$

где ε и δ — амплитуды модуляций межплоскостного расстояния и рассеивающей способности.

При значениях $x = n\Lambda/2$, где n — целое число, $c_A(x) = \langle c_A \rangle$, $a(x) = \langle a \rangle$ и $f(x) = \langle f \rangle$. Максимумы и минимумы модулирующих функций расположены в точках $x = (2n+1)\Lambda/4$. Взаимное расположение максимумов и минимумов для разных функций зависит от знаков ε и δ .

Закон

$$a(x) = \langle a \rangle \left(1 + \varepsilon \sin \frac{2\pi x}{\Lambda} \right)$$

есть закон изменения межплоскостного расстояния для любой m -ной плоскости. При расчете же интенсивности рассеяния необходимо знать расстояние m -ной плоскости от начала координат:

$$\begin{aligned} x_m &= \sum_{n=1}^m \langle a \rangle \left(n + \varepsilon \sin \frac{2\pi \langle a \rangle n}{\Lambda} \right) = \\ &= \langle a \rangle m - \frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi} \cos 2\pi m \frac{\langle a \rangle}{\Lambda} + \frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi}. \end{aligned} \quad (8.2.2)$$

При расчете суммы предполагалось, что величина $\langle a \rangle/\Lambda$ мала.

Анализ полученного выражения показывает, что при $x = n\Lambda$ суммарное смещение равно нулю, что собственно и является усло-

вием модулированной структуры. Суммарное смещение максимально в точке $x = \Lambda/2$. Это обусловлено тем, что все плоскости, лежащие в области x от 0 до $\Lambda/2$, смещаются в одну сторону.

Для простоты написания будем опускать знак среднего. Интенсивность рассеяния таким кристаллом может быть рассчитана по формуле

$$I(S) = \psi^2 \left| \sum_m^N \left(f + \delta f \sin \frac{2\pi m a}{\Lambda} \right) e^{\frac{2\pi i}{\Lambda} (S, x_m)} \right|^2, \quad (8.2.3)$$

где $f^2\psi^2$ — интенсивность рассеяния одной атомной плоскостью (сравни с (8.1.2)).

Согласно (8.2.2)

$$x_m = ma - \left(\frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi a} \cos 2\pi m \frac{a}{\Lambda} \right) a + \frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi a}. \quad (8.2.4)$$

В этом выражении последний член не зависит от m , поэтому при подстановке x_m в (8.2.3) множитель $\exp \left[\frac{2\pi i}{\Lambda} \left(\frac{\Lambda \varepsilon}{2\pi a} \right) (S, a) \right]$ может быть вынесен за знак суммы, а так как при расчете $I(S)$ берется произведение комплексно-сопряженных величин, то этот множитель в выражении для $I(S)$ равен единице.

Представим $\sin 2\pi \frac{ma}{\Lambda}$ в виде разности экспонент. Тогда

$$\begin{aligned} I(S) &= f^2\psi^2 \left| \sum_m^N \left[1 + \frac{\delta}{2i} \left(e^{\frac{2\pi i m a}{\Lambda}} - e^{-\frac{2\pi i m a}{\Lambda}} \right) \right] \times \right. \\ &\times \exp \left[\frac{2\pi i}{\Lambda} m (S, a) \right] \exp \left[-\frac{i\Lambda \varepsilon}{a\Lambda} (S, a) \cos 2\pi \frac{ma}{\Lambda} \right] \left. \right|^2. \end{aligned} \quad (8.2.5)$$

Разложим в этом выражении множитель

$$\exp \left[-\frac{i\Lambda \varepsilon}{a\Lambda} (S, a) \cos 2\pi \frac{ma}{\Lambda} \right]$$

в ряд, сохранив в нем ввиду малости ε только два первых члена:

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{i\Lambda \varepsilon}{a\Lambda} (S, a) \cos 2\pi \frac{ma}{\Lambda} \right] &= 1 - \frac{i\Lambda \varepsilon}{a\Lambda} (S, a) \cos 2\pi \frac{ma}{\Lambda} = \\ &= 1 - \frac{i\Lambda \varepsilon}{2a\Lambda} (S, a) \left[\exp \left[\frac{2\pi i}{\Lambda} ma \right] + \exp \left[-\frac{2\pi i}{\Lambda} ma \right] \right]. \end{aligned}$$

Подставим это выражение в (8.2.5). Так как δ и ε малы, то при преобразовании полученного выражения пренебрежем членом, пропорциональным произведению $\varepsilon\delta$.

Окончательно для интенсивности рассеяния получаем

$$I(S) = \psi^2 f^2 \left| \sum_m^N e^{2\pi i m \xi} - \frac{i}{2} \left(\delta + \frac{\Lambda \varepsilon}{a} \xi \right) \sum_m^N e^{2\pi i m \left(\xi + \frac{a}{\Lambda} \right)} - \frac{i}{2} \left(-\delta + \frac{\Lambda \varepsilon}{a} \xi \right) \sum_m^N e^{2\pi i m \left(\xi - \frac{a}{\Lambda} \right)} \right|^2, \quad (8.2.6)$$

где $\xi = \frac{(Sa)}{\lambda}$.

В (8.2.6) первая сумма практически отлична от нуля лишь при целочисленных значениях ξ , т. е. в узлах обратной решетки; вторая сумма — в точках $\xi = h - \frac{a}{\Lambda}$ обратного пространства, и третья — в точках $\xi = h + \frac{a}{\Lambda}$ (h — целое число). Поэтому аналогично тому, как это сделано в § 4 гл. 5, (8.2.6) можно переписать в виде

$$I(\xi) = \psi^2 f^2 \left| \sum_m^N e^{2\pi i m \xi} \right|^2 + \frac{1}{4} f^2 \psi^2 \left(\delta + \frac{\Lambda \varepsilon}{a} \xi \right)^2 \left| \sum_m^N e^{2\pi i m \left(\xi + \frac{a}{\Lambda} \right)} \right|^2 + \frac{1}{4} f^2 \psi^2 \left(\delta - \frac{\Lambda \varepsilon}{a} \xi \right)^2 \left| \sum_m^N e^{2\pi i m \left(\xi - \frac{a}{\Lambda} \right)} \right|^2. \quad (8.2.7)$$

Первый член в (8.2.7) определяет основные максимумы, интенсивность которых пропорциональна f^2 , два других члена указывают на возникновение дополнительных максимумов, расположенных около основных, так называемых сателлитов. Второй член определяет внутренний сателлит (он расположен ближе к началу координат обратной решетки: $\xi = h - a/\Lambda$). Интенсивность его пропорциональна $\frac{1}{4} \left(\delta + \frac{\Lambda \varepsilon}{a} \xi \right)^2$. Третий член определяет положение ($\xi = h + a/\Lambda$) и интенсивность $\frac{1}{4} \left(\delta - \frac{\Lambda \varepsilon}{a} \xi \right)^2$ внешнего сателлита. Так как $a/\Lambda \ll 1$ и, следовательно, $h \gg a/\Lambda$, то сателлиты расположены в непосредственной близости от структурных максимумов, и в выражении для интенсивности ξ можно заменить на h . Тогда

$$I_{\text{внут. сат}} : I_{\text{осн}} : I_{\text{внеш. сат}} = \frac{1}{4} \left(\delta + \frac{\Lambda \varepsilon}{a} h \right)^2 : 1 : \frac{1}{4} \left(\delta - \frac{\Lambda \varepsilon}{a} h \right)^2.$$

Сателлиты расположены на одинаковом расстоянии от узла обратной решетки, но интенсивность их различна. Если ε и δ одного знака, т. е. атомы, имеющие больший радиус, обладают большей рассеивающей способностью, и наоборот, то $I_{\text{внут. сат}} > I_{\text{внеш. сат}}$.

Если ε и δ имеют разные знаки (например, для сплава Al—Cu атомы меди имеют большую рассеивающую способность, но меньший размер, чем атомы алюминия), то $I_{\text{внут. сат}} < I_{\text{внеш. сат}}$.

Если рассмотреть отдельно либо изменение межплоскостного расстояния ($\delta=0$) (беспорядок смещения), либо изменение только рассеивающей способности ($\varepsilon=0$) (беспорядок замещения), то видно, что в обоих случаях интенсивность обоих сателлитов одинакова, но при беспорядке смещения они отсутствуют у нулевого узла обратной решетки и их интенсивность растет с ростом h пропорционально h^2 . При беспорядке замещения интенсивность всех сателлитов одинакова; они есть и у нулевого узла обратной решетки. Асимметрия в интенсивности наблюдается лишь при наличии обоих типов беспорядка.

Ширина сателлитов такая же, как ширина основных максимумов. Если в сплаве существует набор периодов модуляции, то это должно приводить к размытию сателлитов вдоль направления $h00$. Действительно, каждая длина волны модуляции дает свой максимум, и наблюдаемый в эксперименте сателлит есть результат наложения нескольких смещенных друг относительно друга узких сателлитов.

Отметим еще одно обстоятельство: при разложении в ряд члена $\exp \left[-\frac{i\Lambda \varepsilon}{a} \xi \cos 2\pi \frac{ma}{\Lambda} \right]$ мы пренебрегли всеми членами разложения, кроме первых двух. Если отказаться от условия малости ε , то картина рассеяния более сложная. В этом случае сателлиты появляются в точках $\xi = h \pm \frac{a}{\Lambda}$; $h \pm \frac{2a}{\Lambda}$, $h \pm \frac{3a}{\Lambda}$ и т. д.

Интенсивности этих сателлитов относятся к интенсивности основного максимума как $J^2(n)/J^2(0)$, где $J(0)$ и $J(n)$ — функции Бесселя нулевого и n -го порядков.

Мы рассмотрели случай возникновения модулированной структуры вдоль одного направления в кристалле, — вдоль оси x . В этом случае сателлиты возникают около узлов обратной решетки вдоль направлений $h00$. В кубическом кристалле возникновение модулированной структуры одинаково вероятно вдоль любого из направлений осей четвертого порядка. Поэтому уже в монокристалле в различных его блоках могут образовываться модулированные структуры вдоль разных направлений осей куба. В результате на рентгенограмме будут видны сателлиты вдоль трех направлений куба, т. е. шесть сателлитов около каждого узла обратной решетки (рис. 75).

Нужно, конечно, учесть, что при наличии только модуляции смещения сателлиты вдоль одной или двух осей h , k и l будут исчезать у узлов типа $h00$ и $hk0$.

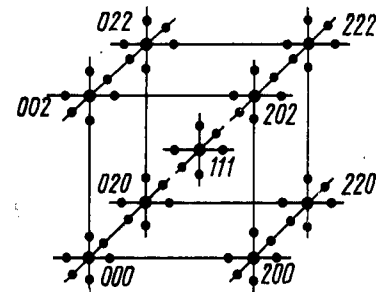


Рис. 75. Расположение сателлитов в обратном пространстве для кубической гранцентрированной решетки

Экспериментальные данные далеко не всегда согласуются с моделью модулированных структур. В ряде сплавов отжиг приводит к росту Λ , что невозможно объяснить исходя из единого процесса перехода от модулированной структуры к двухфазной. Кроме того, экспериментально наблюдаемые сателлиты обычно размыты, а проведенный выше расчет показывает, что они должны быть узкими. Гинье показал [11], что сателлиты могут возникать и в том случае, когда в сплаве образуются плоские, проходящие через весь кристалл зоны нарушений концентрации, расположенные неупорядоченно (комплексы Гинье). Рассеяние на комплексах Гинье будет рассмотрено в следующем параграфе.

§ 3. Рассеяние на комплексах Гинье

Прежде чем переходить к расчету интенсивности рассеяния на комплексе Гинье более подробно познакомимся с широко применяемым методом расчета интенсивности рассеяния кристаллами с дефектами.

Пусть имеется кристалл с трехмерными дефектами, наличие которых, однако, не приводит к искажениям в кристалле. Амплитуда рассеяния в этом случае, очевидно, равна

$$A(S) = \sum_{v_{\text{кр}} - \Sigma v_{\text{деф}}} f_{\text{кр}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_n)} + \sum_{\Sigma v_{\text{деф}}} f_{\text{деф}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_n)}, \quad (8.3.1)$$

где $v_{\text{кр}}$ — объем всего кристалла, $\Sigma v_{\text{деф}}$ — сумма объемов частей кристалла с дефектами. R_n определяет положение атомов в кристалле, R_n — положение атомов в дефекте.

Добавим и вычтем из (8.3.1) выражение

$$\sum_{\Sigma v_{\text{деф}}} f_{\text{кр}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_n)}.$$

т. е. амплитуду рассеяния всеми частями кристалла, содержащими дефекты, в предположении их отсутствия.

Тогда

$$A(S) = \sum_{v_{\text{кр}}} f_{\text{кр}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_n)} + \sum_{\Sigma v_{\text{деф}}} f_{\text{деф}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_n)} - \sum_{\Sigma v_{\text{деф}}} f_{\text{кр}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_n)} = A_0 + A_1 + A_2. \quad (8.3.2)$$

Первый член (8.3.2) A_0 — амплитуда рассеяния бездефектным кристаллом; $(A_1 + A_2)$ — амплитуда дополнительного рассеяния, вызванного наличием дефектов. Амплитуда A_0 отлична от нуля

только строго в узлах обратной решетки, поэтому интенсивность рассеяния можно представить как сумму двух членов

$$I = I_0 + I_d = A_0 A_0^* + (A_1 + A_2)(A_1 + A_2)^*,$$

где I_0 — интенсивность рассеяния правильным кристаллом, которая сосредоточена в структурных максимумах, а I_d — интенсивность рассеяния на дефектах, которое часто является диффузным.

В зависимости от характера дефектов: отличие рассеивающих способностей атомов дефекта и кристалла, отличие структуры дефекта от структуры основной части кристалла, когерентность или некогерентность (в оптическом смысле) связи дефекта с кристаллом, наблюдаются разные дифракционные эффекты. Так, если дефектом являются поры или трещины, то рассеивающая способность $f_{\text{деф}} = 0$, и в уравнении (8.3.2) второй член обращается в нуль. При этом все рассеяние дефектами определяется третьим членом, и на рассеяние большим монокристаллом накладывается рассеяние совокупностью маленьких кристаллов того же типа. Это рассеяние, очевидно, будет сосредоточено в окрестностях структурных максимумов и представляет собой диффузные облака вблизи этих максимумов. Аналогичная дифракционная картина будет наблюдаться и в том случае, если включение имеет структуру матрицы. При сохранении когерентной связи включения с матрицей I_d будет пропорционально $(f_{\text{деф}} - f_{\text{кр}})^2$, при потере когерентной связи $I_d \approx f_{\text{деф}}^2 + f_{\text{кр}}^2$. Если дефект представляет собой включение, отличное по структуре от матрицы, то второй член (8.3.2) даст максимум рассеяния в области узлов обратной решетки фазы выделения, а третий член — в области узлов обратной решетки матрицы.

Из этого рассмотрения видно, что прием использованный в уравнении (8.3.2), еще без всяких детальных вычислений позволяет сделать важные выводы о характере дополнительного рассеяния, связанного с наличием в кристалле дефектов.

Величина суммы амплитуд A_1 и A_2 будет также зависеть от характера распределения дефектов по кристаллу. Предположим, что все дефекты имеют одинаковую форму и объем, тогда R_n и R_n могут быть представлены в виде $R_n = \rho_M + r_n$ и $R_n = \rho_M + r_n$, где ρ_M расстояние от центра M -го дефекта до начала координат, r_n и r_n при определении положения атомов в дефекте отсчитываются от его центра. Тогда два последних члена в (8.3.2) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} & \sum_{\Sigma v_{\text{деф}}} f_{\text{деф}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_n)} - \sum_{\Sigma v_{\text{деф}}} f_{\text{кр}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_n)} = \\ & = \sum_M e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, \rho_M)} \sum_{v_{\text{деф}}} f_{\text{деф}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r_n')} - \sum_M e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, \rho_M)} \sum_{v_{\text{деф}}} f_{\text{кр}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r_n)} = \end{aligned}$$

$$= \sum_M e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, \rho_M)} \left\{ \sum_{\nu_{\text{деф}}} f_{\text{деф}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r_n')} - \sum_{\nu_{\text{деф}}} f_{\text{кр}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r_n)} \right\}.$$

Для интенсивности диффузного рассеяния получим

$$I_d = \left| \sum_M e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, \rho_M)} \right|^2 \left| \sum_{\nu_{\text{деф}}} f_{\text{деф}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r_n')} - \sum_{\nu_{\text{деф}}} f_{\text{кр}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, r_n)} \right|^2. \quad (8.3.3)$$

Согласно (8.3.3) интенсивность диффузного рассеяния пропорциональна произведению двух сомножителей, первый из которых определяется характером самого дефекта, а второй — характером распределения дефектов по кристаллу. Если дефекты распределены хаотически, то

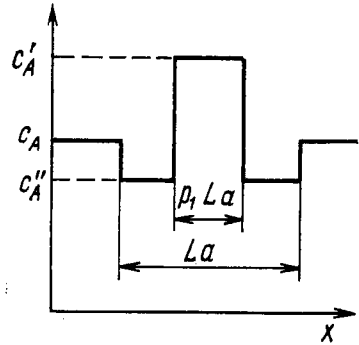


Рис. 76. Распределение концентрации компонента A в комплексе Гинье

$$\left| \sum_M e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, \rho_M)} \right|^2 = N,$$

где N — полное число дефектов.

Рассмотрим теперь рассеяние для плоского комплекса Гинье. Структура комплекса совпадает со структурой матрицы кристалла и только узлы решетки в пределах комплекса обогащены или обеднены компонентом A. Распределение концентрации в комплексе изображено на рис. 76 [11].

Пусть комплекс занимает L плоскостей кристалла. Центральная часть комплекса, обогащенная компонентом A до концентрации c_A' , содержит $p_1 L$ плоскостей, боковые части комплекса, содержащие $p_2 L$ плоскостей, обеднены до концентрации c_A'' . Введем параметр $\Delta = c_A' - c_A''$. Тогда, учитывая, что $c_A p_1 + c_A'' p_2 = c_A$, где c_A — средняя по кристаллу концентрация компонента A, величины c_A' , c_A , c_B и c_B'' можно выразить через c_A , p_1 , p_2 и Δ :

$$\begin{aligned} c_A' &= c_A + p_2 \Delta, & c_B' &= c_B - p_2 \Delta, \\ c_A'' &= c_A - p_1 \Delta, & c_B'' &= c_B + p_1 \Delta. \end{aligned} \quad (8.3.4)$$

Средние атомные факторы в первой и второй частях комплекса f_1 и f_2 можно записать в виде

$$\begin{aligned} f_1 &= f \left\{ 1 + p_2 \Delta \frac{f_A - f_B}{f} \right\}, \\ f_2 &= f \left\{ 1 - p_1 \Delta \frac{f_A - f_B}{f} \right\}, \end{aligned} \quad (8.3.5)$$

где f — средний атомный фактор кристалла.

Аналогично тому, что было сделано при выводе (8.2.3), можем при вычислении амплитуды рассеяния комплексом проводить суммирование в явном виде лишь по плоскостям комплекса. Тогда, согласно (8.3.2)

$$A_{\text{деф}} = \psi \sum_L f_{\text{деф}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, ma)} - \psi \sum_L f_{\text{кр}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, ma)}. \quad (8.3.6)$$

Но сам дефект (комплекс Гинье) неоднороден по рассеивающей способности, поэтому для расчета первого члена в (8.3.6) применим тот же прием:

$$\psi \sum_L f_{\text{деф}} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, ma)} = \psi \left\{ f_2 \sum_L e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, ma)} + (f_1 - f_2) \sum_{p_1 L} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, ma)} \right\}.$$

Окончательно

$$A_{\text{деф}} = \psi \left\{ (f_2 - f) \sum_{-L/2}^{L/2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, ma)} + (f_1 - f_2) \sum_{-p_1 L/2}^{p_1 L/2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, ma)} \right\}.$$

Выразим $(f_2 - f)$ и $(f_1 - f_2)$, используя соотношения (8.3.5). Тогда

$$I_d(S) = \psi^2 \Delta^2 (f_A - f_B)^2 \left| \sum_{-L p_1/2}^{L p_1/2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, ma)} - \sum_{-L/2}^{L/2} p_1 e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, ma)} \right|^2.$$

После несложных алгебраических преобразований получаем

$$I_d(S) = \psi^2 \Delta^2 (f_A - f_B)^2 \left(\frac{\sin \frac{\pi}{2} (S, a) p_1 L}{\sin \frac{\pi}{\lambda} (S, a)} - p_1 \frac{\sin \frac{\pi}{\lambda} (S, a) L}{\sin \frac{\pi}{\lambda} (S, a)} \right)^2. \quad (8.3.7)$$

Каждое из слагаемых в (8.3.7) — периодическая функция, максимумы которой наблюдаются при целочисленных значениях $\xi = (S/\lambda a)$, т. е. в узлах обратной решетки. Поэтому обычно выражение (8.3.7) записывают в виде

$$I_d(\xi') = \psi^2 \Delta^2 (f_A - f_B)^2 \left(\frac{\sin \pi p_1 L \xi'}{\pi \xi'} - p_1 \frac{\sin \pi L \xi'}{\pi \xi'} \right)^2, \quad (8.3.8)$$

где $\xi' = \xi - h$, т. е. ξ' — отклонение от узла обратной решетки.

Проанализируем полученное выражение. Видно, что интенсивность пропорциональна разности концентраций атомов сорта A в обогащенной и обедненной областях комплекса, а также разности рассеивающих способностей атомов, входящих в твердый раствор. Выражение в скобках, очевидно, равно нулю в точках $\xi' = 0$ ($\xi = h$), т. е. в узлах обратной решетки, и достигает максимума вблизи тех точек ξ' , в которых наиболее быстро падающая с ростом аргумента ξ' функция проходит через нуль, т. е. сателлит

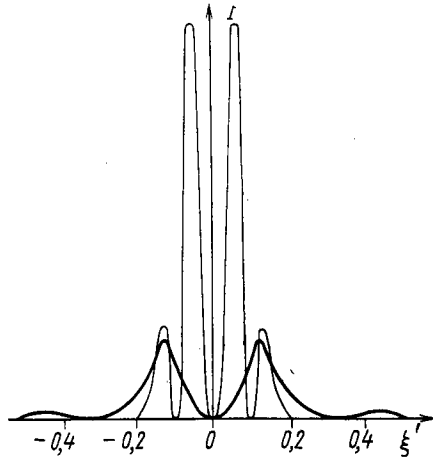


Рис. 77. Расположение и величина сателлитов при наличии в сплаве комплексов Гинье: — $L=10$, $p_1=0,5$; — — $L=20$, $p_1=0,5$

будет наблюдаться на расстоянии $\xi' \approx 1/L$ от узла обратной решетки. Так как синус меняет знак при отрицательных ξ' , то будут наблюдаться два одинаковых по интенсивности и расположенных на одинаковом расстоянии от узла обратной решетки сателлитов. Если L увеличивается, то сателлиты становятся более узкими и интенсивность их возрастает, вследствие чего более четкими становятся побочные максимумы (см. рис. 77).

Выражение (8.3.8) получено нами для одного комплекса Гинье. Интенсивность рассеяния всеми комплексами Гинье, имеющимися в кристалле, будет зависеть от характера их распределения в кристалле. Рассмотрим два случая: хаотическое и периодическое распределение N комплексов по кристаллу. Будем считать, что все комплексы параллельны друг другу и имеют одинаковую ширину La , т. е. содержат одинаковое число плоскостей.

Тогда согласно (8.3.3) для хаотически распределенных комплексов получим

$$I(\xi') = N\psi^2\Delta^2(f_A - f_B)^2 \left(\frac{\sin \pi p_1 L \xi'}{\pi \xi'} - p_1 \frac{\sin \pi L \xi'}{\pi \xi'} \right)^2. \quad (8.3.9)$$

Другой случай. Пусть комплексы расположены периодически вдоль направления x и расстояние между ними равно Λa . Тогда

$$\left| \sum_M e^{\frac{2\pi i}{\Lambda} (S, \rho_M)} \right|^2 = \left| \sum_M e^{\frac{2\pi i}{\Lambda} \Lambda(S, a)} \right|^2 = \frac{\sin^2 N\pi \Lambda \xi}{\sin^2 \pi \Lambda \xi}.$$

Если N велико, то последняя сумма будет практически отличаться от нуля лишь в точках $\xi = p/\Lambda$, где p — целое число. Для значений p , кратных целому числу Λ , максимумы этой функции

будут совпадать с узлами обратной решетки. Между двумя узлами обратной решетки будут располагаться $(\Lambda - 1)$ максимумов этой функции. Выражение для интенсивности рассеяния примет вид

$$I_d(\xi') = I_{\text{компл}} \frac{\sin^2 \pi \Lambda \xi'}{(\pi \Lambda \xi')^2}.$$

Если $\Lambda = 100$, то, очевидно, максимумы последнего выражения будут расположены на расстоянии $0,01a^*$ друг от друга. Тогда каждый из размытых сателлитов комплекса распадется на несколько максимумов. Экспериментальное наблюдение такой дифракционной картины чрезвычайно затруднено, так как всегда существует некоторая расходимость у рентгеновского пучка, падающего на кристалл.

Физически наиболее вероятна следующая картина: в разных местах сплава начинают образовываться комплексы Гинье, которые затем растут, что проявляется в уменьшении ширины сателлитов и в их приближении к узлу обратной решетки. Когда комплексов становится много и расстояние между ними уменьшается, они начинают взаимодействовать и располагаться периодически; и тогда расстояние от узла обратной решетки будет определяться не только размером L , но и периодом Λ в расположении комплексов Гинье.

Если рассмотреть комплекс Гинье с учетом как искажений, так и изменения рассеивающей способности, то получается довольно сложное выражение. Численный расчет, проведенный для такого случая, показывает, что у каждого узла обратной решетки возникает два асимметричных по интенсивности сателлита [12].

Предельным случаем наименьшего комплекса Гинье является одна плоскость, рассеивающая способность которой f_1 отличается от средней рассеивающей способности кристалла f . Если такие плоскости хаотически распределены по кристаллу, то согласно (8.3.3) интенсивность дополнительных дифракционных эффектов будет определяться формулой

$$I(S) = N\psi^2(f_1 - f)^2,$$

т. е. не будет зависеть от индекса ξ . В обратном пространстве получаем прямые (штабы) постоянной интенсивности, идущие вдоль направления $\xi 00$, как было уже показано в гл. 5 (см. рис. 57).

§ 4. Классификация дефектов по их влиянию на интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллами. Рассеяние кристаллами с хаотически распределенными в них дислокациями, дислокационными петлями и включениями второй фазы

Вопрос о влиянии различного специального типа дефектов на интенсивность рассеяния рентгеновских лучей рассматривался в предыдущих главах и параграфах этой главы. Теперь же, следуя Кривогазу [13], сформулируем задачу в общем виде, примени-

мом при рассмотрении рассеяния кристаллом с дефектами любого типа: как точечные (атомы замещения, внедрения, вакансии), так и протяженные (линейные — дислокации, плоские — дислокационные петли и плоские включения, трехмерные — включения второй фазы).

Сделаем некоторые упрощения. Будем считать, что в рассматриваемом кристалле присутствуют дефекты одного любого типа, что концентрация их достаточно мала, чтобы можно было пренебречь их взаимодействием (в частности, взаимодействием полей смещения) и, наконец, что дефекты распределены хаотически.

Пусть точка t определяет положение дефекта. Например, отмечает узел решетки, в котором находится примесный атом (если это твердый раствор замещения) или вакансия, координату междоузлия, если дефект — атом внедрения, центр включения новой фазы, или, наконец, точку на линии дислокации. Обозначим смещение s -го атома под действием дефекта t как u_{ts} , а изменение амплитуды рассеяния обозначим как φ_{ts} . φ_{ts} отлично от нуля только тогда, когда точка s близка к точке t : для твердого раствора замещения только, если $t=s$, для включения второй фазы до тех пор, пока $|R_s - R_t| < R_0$, где R_0 — радиус включения; $\varphi_{st} \equiv 0$ в случае дислокации и дислокационных петель.

Положение дефекта определяется опять случайной величиной c_t . $c_t = 1$, если в точке t есть дефект, и равно нулю, если дефекта нет.

Тогда смещение атома s под действием всей совокупности дефектов $\delta R_s = \sum_t c_t u_{ts}$. Очевидно, u_{ts} зависит от расстояния

$R_{ts} = R_t - R_s$ между точками t и s . В частности, для сферических дефектов (атомов замещения с отличным от атомов растворителя атомным радиусом, сферических включений второй фазы с удельным объемом, отличным от удельного объема матрицы)

$$u_s = \frac{A}{r_{ts}^2} \frac{r_{ts}}{r_{ts}}, \quad (8.4.1)$$

где A — постоянная для заданного кристалла и типа включения.

Наличие таких смещений приводит к некоторому изменению объема решетки. Кроме того, сразу видно, что на поверхности кристалла смещения, а следовательно, и вызванные ими напряжения, не падают до нуля. Вместе с тем свободная поверхность всегда лишена напряжений. Это приводит к дополнительному изменению объема кристалла (однородная деформация), которое учитывается с помощью введения сил «зеркального отражения».

Суммарное изменение объема v кристалла при концентрации c точечных дефектов, как показано в [13], равно

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1 + \sigma}{3(1 - \sigma)} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial c} c. \quad (8.4.2)$$

Атомную амплитуду в узле s можно записать в виде

$$f_s = f + \sum_t c_t \varphi_{ts},$$

где f — атомная амплитуда в кристалле без дефектов, а φ_{ts} — ее изменение за счет дефекта.

Тогда интенсивность рассеяния в электронных единицах запишется в виде (8.4.3), причем смещение u отсчитывается от узла решетки, измененной за счет сил «зеркального отражения»:

$$I = \sum_s \sum_{s'} \left(f + \sum_t c_t \varphi_{ts} \right) \left(f^* + \sum_{t'} c_{t'} \varphi_{t's'}^* \right) e^{i \frac{2\pi i}{\lambda} (S, R_s^0 - R_{s'}^0)} \times \\ \times \prod_{t''} e^{i \frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{t''s} - u_{t''s'}) c_{t''}}. \quad (8.4.3)$$

Если в достаточно большом кристалле распределение дефектов по его объему известно: например, они распределены хаотично, то можно усреднить выражение (8.4.3) по положениям дефектов.

Сначала рассмотрим случай, когда $\varphi_{ts} \equiv 0$. Тогда усреднению подлежит только произведение $\prod_{t''} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{t''s} - u_{t''s'}) c_{t''} \right]$.

Если дефекты распределены хаотически, то отдельные множители этого произведения независимы и надо взять среднее от одного из них

$$\left\langle \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{ts} - u_{ts'}) c_t \right] \right\rangle = c \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{ts} - u_{ts'}) \right] + 1 - c,$$

так как если в точке t есть дефект, то $c_t = 1$, и таких случаев c , а если дефекта нет, $c_t = 0$ и экспонента обращается в единицу и таких случаев $1 - c$. Откуда

$$\left\langle \prod_t \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{ts} - u_{ts'}) c_t \right] \right\rangle = \\ = \prod_t \left\{ c \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{ts} - u_{ts'}) \right] + 1 - c \right\} = \\ = \exp \left\{ \sum_t \ln [1 + c (e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{ts} - u_{ts'})} - 1)] \right\}. \quad (8.4.4)$$

Разлагая показатель этого выражения в ряд по c и пренебрегая квадратичными по c членами, получим

$$\sum_t \ln [1 + c (e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{ts} - u_{ts'})} - 1)] = \sum_t c (e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (S, u_{ts} - u_{ts'})} - 1).$$

Для интенсивности рассеяния получим

$$I = f^2 \sum_s \sum_{s'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0)} \cdot e^{-T}, \quad (8.4.5)$$

где

$$T = c \sum_t \left(1 - e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts} - \mathbf{u}_{ts'})} \right) \quad (8.4.6)$$

В более общем случае, когда $\varphi_{ts} \neq 0$, можно показать, что

$$I = \sum_s \sum_{s'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0)} \left[\langle f \rangle^2 + c \sum_t \varphi_{ts} \varphi_{ts'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts} - \mathbf{u}_{ts'})} \right] e^{-T'}, \quad (8.4.7)$$

где

$$\langle f \rangle = f + c \sum_t \varphi_{ts},$$

$$T' = c \sum_t \left\{ 1 - \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts} - \mathbf{u}_{ts'}) \right] \right\} \left[1 + \frac{1}{f} (\varphi_{ts} - \varphi_{ts'}) \right]. \quad (8.4.8)$$

В кристалле без дефектов ($c=0$) выражения (8.4.5) и (8.4.7) сводятся к обычной лауэвской функции, т. е. δ -функции $\delta(\mathbf{S}-\mathbf{H})$ (для бесконечного кристалла) или δ -образной функции

$$\frac{\sin^2 Mx}{\sin^2 x} \frac{\sin^2 Ny}{\sin^2 y} \frac{\sin^2 Pz}{\sin^2 z}$$

(для кристалла конечных размеров).

Для кристалла с точечными дефектами выражение (8.4.7) распадается на два члена: I_0 (δ -функцию) и I_d (диффузное рассеяние). Это можно показать если разложить амплитуду рассеяния в ряд по \mathbf{u}_{ts} , ограничившись первыми членами разложения (см. § 3 гл. 5). В общем случае для выделения δ -функции надо рассмотреть вид функций (8.4.5) или (8.4.7) и найти предельные значения T или T' при $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'} \rightarrow \infty$, так как δ -функция определяется в основном членами с большими значениями $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}$. Дело в том, что число членов с малыми разностями $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}$ порядка N , в то время как общее число членов суммы в (8.4.7) пропорционально N^2 . Для членов с большими $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}$ произведение $\varphi_{ts} \varphi_{ts'}$ обращается в нуль, и все определяется значением T' при $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'} \rightarrow \infty$.

Рассчитаем действительную и мнимую часть предельного значения T'

$$2M = \text{Re } T' = c \lim_{\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0 \rightarrow \infty} \sum_t \left[1 - \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts} - \mathbf{u}_{ts'}) \right] \times \left[1 + \frac{1}{f} (\varphi_{ts} + \varphi_{ts'}) \right]. \quad (8.4.9)$$

Если \mathbf{u}_{ts} убывает с расстоянием между t и s , то из пары смещений \mathbf{u}_{ts} или $\mathbf{u}_{ts'}$ остается одно, так как t не может быть одновременно близко к s и s' , также из пары φ_{ts} и $\varphi_{ts'}$ остается один член:

$$M = c \sum_t \left[1 - \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts}) \right] \left(1 + \frac{\varphi_{ts}}{f} \right). \quad (8.4.10)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть и мнимую часть предела T' .

$$\text{Очевидно } -\text{Im } T' = c \lim_{\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0 \rightarrow \infty} \sum_t \sin \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts} - \mathbf{u}_{ts'})^*.$$

Если точки s и s' расположены близко друг к другу, то большинство дефектов лежит на расстоянии $\mathbf{R}_t - \mathbf{R}_s^0 > \mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0$ (рис. 78, а). В этом случае смещения \mathbf{u}_{ts} и $\mathbf{u}_{ts'}$ близки друг к другу, и разность

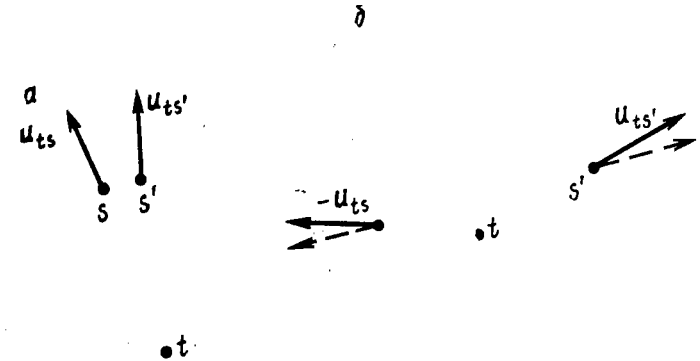


Рис. 78. Схема, поясняющая вывод формулы (8.4.11)

их сокращается. Если, наоборот, $\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0$ велико, то независимо от положения точки t (рис. 78, б) имеются составляющие \mathbf{u}_{ts} и $\mathbf{u}_{ts'}$ разных знаков. Очевидно, чем больше $\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0$, тем больше разность $\mathbf{u}_{ts} - \mathbf{u}_{ts'}$. Поэтому, заменяя синус его аргументом, в первом приближении можно написать

$$-\text{Im } T' = c \lim_{\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0 \rightarrow \infty} \sum_t \left[\frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts} - \mathbf{u}_{ts'}) \right] = c \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S}, \hat{\alpha} (\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0), \quad (8.4.11)$$

где $\hat{\alpha}$ — тензор, характеризующий изменение размеров и формы элементарной ячейки за счет введения в кристалл дефектов (без учета сил зеркального изображения). Теперь из выражения

* При изменении знака $\mathbf{u}_{ts} - \mathbf{u}_{ts'}$ синус меняет знак.

(8.4.7) выделим часть, описываемую δ -функцией. Ее можно записать в виде

$$I_0 = \langle f \rangle^2 e^{-2M} \sum_s \sum_{s'} \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0) + ic \frac{2\pi}{\lambda} \widehat{\mathbf{S}} \alpha (\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0) \right] = \\ = \frac{N}{v} \langle f \rangle^2 e^{-2M} \delta(\mathbf{q}), \quad (8.4.12)$$

где $\mathbf{q} = \frac{\mathbf{S}}{\lambda} - \mathbf{H}$.

Так как в δ -функции основную роль играют члены с $\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0$ большими, то в I_0 входят предельные значения T' . При этом M можно считать независимым от \mathbf{R}_s , а $I_m T'$ явно зависит от $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}$, и вынесено за знак суммирования по s быть не может. Наличие этого члена в выражении (8.4.12) означает, что наличие дефектов фактически вызывает дополнительное изменение периода решетки помимо ранее учтенного введением векторов \mathbf{R}^0 .

Вектор \mathbf{H} в уравнении (8.4.12) — это вектор средней решетки, в которой полностью учтено влияние на период решетки наличия дефектов. Соответствующее изменение объема в случае точечных дефектов дается соотношением (8.4.2).

Если из полной интенсивности исключить часть, определяющую δ -функцию I_0 , получим интенсивность диффузного фона

$$I_d = \sum_s \sum_{s'} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0)} \left\{ \left[|\langle f \rangle|^2 + c \sum_t \varphi_{ts} \varphi_{ts'}^* e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts} - \mathbf{u}_{ts'})} \right] e^{-T'} - \right. \\ \left. - |\langle f \rangle|^2 e^{-2M} \exp \left[ic \frac{2\pi}{\lambda} \widehat{\mathbf{S}} \alpha (\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0) \right] \right\}. \quad (8.4.13)$$

Выражение (8.4.13) не содержит уже δ -функции. Действительно, при $\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0 \rightarrow \infty$ выражение в фигурных скобках уравнения (8.4.13) стремится к нулю, так как $e^{-T'} \rightarrow e^{-2M} \lim \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} c \widehat{\mathbf{S}} \alpha (\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0) \right]$, а $\varphi_{ts} \varphi_{ts'} \rightarrow 0$ при любом t , в то время как в лауэвской функции множитель f^2 при $\sum_s e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0)}$ при любой разности $\mathbf{R}_s^0 - \mathbf{R}_{s'}^0$ постоянен.

Распределение интенсивности в пространстве существенно зависит от величины $2M$. Если $2M$ мало, то четко видны δ -образные максимумы брэгговских отражений, описываемые уравнением (8.4.12), ослабленные за счет множителя e^{-2M} и слегка смещенные за счет изменения периода средней решетки. Кроме того, появляется плавно меняющийся с углом θ диффузный фон. При $2M$ малом он невелик. При росте $2M$ интенсивность брэгговских отражений падает, а фона растет, так как сумма интенсивностей

брэгговских отражений и фона — постоянна. Однако брэгговские линии не расширяются до тех пор, пока $2M$ остается конечным. Такие дефекты, для которых $2M$ конечно, называют дефектами первого класса. Дефектами второго класса назовем дефекты, для которых $2M$ обращается в бесконечность. В этом случае δ -образные максимумы (I_0) уже нельзя выделить. Вся энергия образует узкие колоколообразные максимумы в окрестностях узлов обратной решетки, ширины которых растут с ростом концентрации дефектов.

Эти колоколообразные максимумы естественно называть уширенными брэгговскими максимумами и говорить о том, что дефекты второго класса вызывают расширение линий. Существенно только, что не имеет смысла в этом случае вводить два параметра, характеризующих линию — ее интегральную интенсивность и ширину, как это считалось раньше и о чем будет речь ниже. Эти уширенные линии характеризуются одним параметром, определяющим их ширину и интегральную интенсивность.

Посмотрим, какие конкретно дефекты удовлетворяют условию $2M$ конечного и для каких $2M$ обращается в бесконечность. Для этого рассмотрим выражение (8.4.10). Очевидно, сумма конечного числа членов, для которых расстояние $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t$ мало, так что $\varphi_{ts} \neq 0$, всегда конечна, поэтому можно рассмотреть только члены с расстоянием $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t$ достаточно большим, таким, что $\varphi_{ts} = 0$.

Тогда, если $\mathbf{u}_{ts} \rightarrow 0$ при $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t \rightarrow \infty$ $1 - \cos \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts})$ можно заменить его первым членом разложения $\frac{2\pi^2}{\lambda^2} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts})^2$. Поскольку \mathbf{u}_{ts} при больших $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t$ — плавная функция, сумму по t в уравнении (8.4.10) можно заменить интегралом и оценить величину M из условия

$$M = \int_{r > R_0} \frac{2\pi^2}{\lambda^2} (\mathbf{S}, \mathbf{u}_{ts})^2 dv. \quad (8.4.14)$$

Сходимость интеграла (8.4.14) зависит от характера зависимости \mathbf{u}_{ts} от $\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t$, обычно эта зависимость имеет вид $\mathbf{u}_{ts} = A(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)^{-n} \approx R^{-n}$. При $n > 3/2$ интеграл сходится, а при $n \leq 3/2$ — расходится. Отсюда сразу следует, что для точечных дефектов, включений, размеры которых по всем трем направлениям конечны, дислокационных петель, которые представляют собой конечные диски, M конечно, так как смещения, вызванные ими, меняются с расстоянием от дефекта пропорционально $1/R^2$ (на больших расстояниях от дефекта — для конечных дефектов любой формы). Таким образом, все перечисленные дефекты есть дефекты первого класса. Они не вызывают уширения линий, а лишь их ослабление, растущее с ростом угла θ , и появление диффузного фона.

Дефекты, бесконечно протяженные хотя бы в одном измерении, будут дефектами второго класса и приведут к появлению уширенных колоколообразных максимумов. К таким дефектам относятся линии дислокаций, пронизывающие кристалл, дислокационные стенки и петли настолько большого радиуса, что они соизмеримы с размером кристалла. Так же, очевидно, к дефектам второго

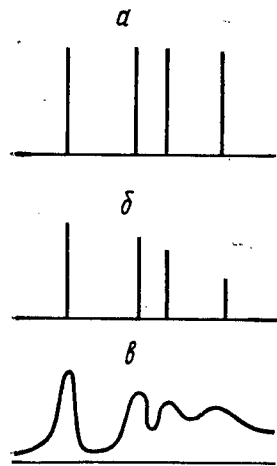


Рис. 79. Влияние дефектов первого и второго класса на распределение интенсивности (в приведенных величинах): а — идеальный кристалл; б — кристалл с дефектами первого класса; в — кристалл с дефектами второго класса

класса относятся бесконечные плоские или линейные включения, пронизывающие весь кристалл, если они создают поля упругих напряжений за счет разности удельных объемов матрицы и включения. Модель влияния на рентгенограмму дефектов первого и второго класса приведена на рис. 79.

Однако разделение кривой $I(\theta)$ на два члена — δ -образную функцию I_0 и диффузный максимум I_d — несколько искусственно. Действительно, если блоки, из которых состоит кристалл, малы, то лауэвская функция уже не является δ -образной, а сама расширена. Если при этом в кристалле других дефектов нет, то по обычной терминологии кинематической теории мы имеем дело с расширенным лауэвским максимумом, и диффузный фон отсутствует. С другой стороны, кристалл, состоящий из малых блоков, можно трактовать как насыщенный линиями дислокаций, выстроенными в стенки, и следовательно, при приведенном выше рассмотрении трактовать максимумы рассеяния как колоколообразные сгущения диффузного фона. Случай дислокационных стенок уже не удовлетворяет условию хаотического распределения дефектов и требует специального расчета.

Кроме того, если $2M$ конечно, но велико, то диффузный фон существенно вырастает, а если одновременно падает размер кристаллов, то можно выделить лишь несколько расширенную линию с крыльями на хвостах — и само разделение на линию и фон оказывается неоднозначным. Во всяком случае, общие уравнения для $2M$, полученные Кривоглазом, позволили ему с сотрудниками в дальнейшем найти решение для ряда конкретных задач, как, например, рассеяние кристаллом, содержащим хаотически распределенные дислокации, дислокационные петли, включения второй фазы и т. п. Не вдаваясь в расчеты, мы приведем здесь лишь окончательные результаты для рассмотренных ими случаев.

Влияние присутствия дислокаций на распределение в пространстве интенсивности рассеяния рентгеновских лучей рассматривалось рядом авторов. Сначала в работах [14, 15] методом пря-

мого суммирования было рассмотрено рассеяние цилиндрическим кристаллом, содержащим одну дислокацию. Позднее Кривоглаз и Рябошапка [16] рассмотрели рассеяние цилиндрическим кристаллом с хаотически распределенными по сечению кристалла и параллельными его оси винтовыми дислокациями. При расчете интенсивности рассеяния в кристалле с дислокациями $\varphi_{ts} \equiv 0$ и можно пользоваться формулой (8.4.9). Расчет показал, что области высокой интенсивности вокруг узла обратной решетки имеют форму дисков, лежащих в плоскости, перпендикулярной оси кристалла, а закон спадания интенсивности при удалении от узла обратной решетки является гауссовым. Ширина максимума интенсивности пропорциональна вектору рассеяния S и $\sqrt{n_d}$, где n_d — плотность дислокации.

В той же работе [16] рассмотрено рассеяние рентгеновских лучей системами хаотически распределенных дислокаций в кристалле. Предполагается, что дислокации направлены по нескольким характерным для данного типа решетки направлениям. В этом случае оказалось, что расширение рентгеновских пиков около узлов обратной решетки изотропно, и описывается законом Гаусса. Ширина этих распределений по-прежнему растет пропорционально $S\sqrt{n_d}$. Такие же гауссовы распределения получаются и на дебаеграмме. Для примера приведем только выражение для распределения интенсивности на дебаевской линии гранецентрированного кристалла с винтовыми дислокациями, вектора Бюргера которых направлены вдоль линий типа $[110]$:

$$I_d = \frac{\lambda^2}{2S^2} \frac{f^2}{v} \frac{pN}{\sigma_0} \exp\left(-\frac{\pi Q^2}{\sigma_0^2}\right), \quad (8.4.15)$$

где p — фактор повторяемости,

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{12} n_d |b|^2 \frac{4\pi^2}{\lambda^2} S^2 (1 - \Gamma) l.$$

Здесь

$$l = \ln \left[\sqrt{\frac{\pi n_d}{12}} R \ln \sqrt{\frac{\pi n_d}{12}} \right],$$

$$\Gamma = \frac{h_1^2 h_2^2 + h_1^2 h_3^2 + h_2^2 h_3^2}{(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)^2},$$

R — размер кристаллов, Q равно разности модуля вектора S и модуля вектора H , а b — вектор Бюргера. Существенно, что расширение линий в этом случае подчиняется закону

$$2\Delta\theta = \sqrt{\frac{n_d}{3}} |b| \sqrt{\Gamma} \sqrt{1 - \Gamma} \operatorname{tg} \theta, \quad (8.4.16)$$

т. е. пропорционально $\sqrt{n_d}$ и растет пропорционально $\operatorname{tg} \theta$, что аналогично расширению, вызванному наличием микроискажений

(см. формулу (7.1.3)), и дает для коэффициентов Фурье разложения кривой распределения интенсивности выражения $\ln A^u(n) \sim \sim h^2 n^2$ (см. (7.4.13)).

Если в кристалле есть и винтовые, и краевые дислокации, то ориентационный множитель Γ усредняется и отношение расширений линий с разными h_1, h_2, h_3 , но с одинаковой Σh_i^2 в изотропных кристаллах становится близким к единице. На краях распределения за счет логарифмического множителя наблюдается отклонение от закона Гаусса и интенсивность спадает как $1/Q^3$.

Картина рассеяния существенно меняется, если есть корреляция в распределении дислокаций, например, если дислокации одного знака расположены группами из m дислокаций в каждой, тогда ширина пика интенсивности возрастает в \sqrt{m} раз (при том же n_d). Если дислокации размещены в стенках, то кристалл разбивается на малые блоки, и тогда расширение зависит не от плотности дислокаций (она определяет угол между блоками), а от размера блоков. Тогда величина расширения пропорциональна $1/D \cos \theta$, что совпадает с законом расширения при размельчении блоков мозаики (ср. с (7.1.2)). Если есть и хаотически распределенные внутри блока дислокации и стенки, то форма линии определяется сверткой выражений интенсивности для этих двух случаев.

При рассмотрении влияния на интенсивность рассеяния дислокационных петель [17] надо учесть, что для петель на больших расстояниях от петли $u_{ts} \sim 1/r^2$, это значит, что $2M$ конечно и брэгговские максимумы не уширяются, но ослабляются. Следует различать два предельных случая: $2M \ll 1$ и $2M \gg 1$. Для слабо искаженных кристаллов, для которых $2M \ll 1$ (малые петли), расчет дает, что

$$M_{\pi} = N_{\pi} R_0^3 \left[\frac{2\pi}{\lambda} (S, b) \right]^{3/2} A(\chi) \quad (8.4.17)$$

и зависит от направления дифракционного вектора S . Здесь $\chi = S/|S|$, а $A(\chi)$ — коэффициент, не зависящий от величины дифракционного вектора, а только от его направления, однако в кубических кристаллах эта зависимость слабая.

Таким образом, M растет с ростом индексов отражения как $(\Sigma h_i^2)^{3/4}$, т. е. медленнее чем $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$. Кроме того, M_{π} пропорционально R_0^3 (где R_0 — радиус петли) и числу петель N_{π} .

Для точечных дефектов $2M_b \approx N_b v \Sigma h_i^2$, где v — объем дефекта. Если точечные дефекты — это вакансии, то одна петля возникает за счет $n_{\text{вп}}$ числа вакансий $n_{\text{вп}} \approx R_0^2/d^2$, где d — диаметр вакансии. Тогда $N_{\pi} = N_b/n_{\text{вп}} \approx N_b d^2/R_0^2$, откуда следует, что $M_{\pi}/M_b = R_0/d = \sqrt{n_{\text{вп}}}$, т. е. при образовании из вакансий петель (при равном числе вакансий в обоих случаях) M возрастает в $\sqrt{n_{\text{вп}}}$

раз, соответственно, конечно, возрастает и диффузное рассеяние за счет ослабления δ -образных максимумов. Интенсивность диффузного рассеяния, как и в случае твердых растворов, возрастает в окрестностях узлов обратной решетки пропорционально $1/q^2$. При $q > 1/R_0$ интенсивность от петель убывает скорее, чем $1/q^2$. Таким образом, интенсивность диффузного рассеяния сосредоточена у узлов обратной решетки, и чем шире петля, тем уже это распределение.

При достаточно больших концентрациях петель и возрастании их радиуса M растет и становится больше единицы. При этом интенсивность I_0 (δ -образная функция) сильно падает и может быть не видна (или почти не видна) на фоне колоколообразного диффузного пика. В этом случае можно принять эти пики за уширенные брэгговские максимумы. Расчет формы этого колоколообразного максимума на дебаеграмме приводит к лоренцевскому распределению интенсивности по закону

$$I_d = \frac{\lambda^2}{2S^2} \rho \frac{N_{\pi} f^2}{v} \frac{B_{\pi} \psi(\chi)}{Q^2 + (B_{\pi} \psi(\chi))^2}, \quad (8.4.18)$$

$$B_{\pi} = \frac{\pi^2}{24} N_{\pi} R_0 \frac{2\pi}{\lambda} b S,$$

а $\psi(\chi)$ — ориентационный множитель, меняющийся почти в 1,5 раза при переходе от отражения типа $h00$ (9,5) к отражениям hhh (6,5) для кристаллов с гранецентрированной решеткой, что должно приводить к анизотропии расширения линий дебаеграммы даже изотропных металлов. Угловая ширина $2\Delta\theta$ оказывается равной

$$2\Delta\theta = \frac{\pi}{12} N_{\pi} b R_0^2 \psi(\chi) \operatorname{tg} \theta, \quad (8.4.19)$$

т. е. расширение линии пропорционально числу петель N_{π} и $\operatorname{tg} \theta$. При дальнейшем возрастании числа и размеров петель ($M \gg 1$) выражение для интенсивности приближается к таковому для пересекающихся кристалл дислокаций (рис. 80).

Экспериментально расширение рентгеновских линий в пластически деформированных металлах было обнаружено еще в 30-х годах и одновременно показано наличие ослабления интенсивности рассеяния, растущего с ростом угла отражения. Расширение линий объяснено, с одной стороны, размельчением блоков мозаики, и с другой — появлением микроискажений, называемых также (по классификации Н. Н. Давиденкова) напряжениями II рода* в образце. Ослабление интенсивности истолковывалось как появление смещения атомов из положения равновесия (модель

* Напряжениями I рода называют упругие напряжения, уравновешенные по всему объему или в значительной части объема образца и вызывающие только смещение линий дебаеграммы.

замороженного теплового движения) в процессе пластической деформации, и получило название искажений III рода.

В настоящее время теория дислокаций позволяет дать более детальную микроскопическую картину деформированного кристалла. Как видно из рассмотренного материала, расширение линий по закону $\Delta\theta \sim \lg \theta$ указывает на наличие в кристалле хаотически распределенных дислокаций (что приводит к появлению изгибов и изменений межплоскостных расстояний в решетке), но в этом случае не имеет смысла разделять параметры, влияющие на ширину и интенсивность линии, так как из общего рассеяния в заданном направлении нельзя выделить более узкую линию.

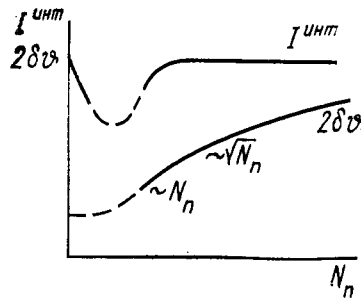


Рис. 80. Схематическая зависимость интенсивности и ширины линии на дебаеграмме в зависимости от концентрации дислокационных петель [13]

Однако исследуя форму линии и разделяя расширение, вызванное фрагментацией блоков и хаотически распределенными дислокациями, можно определить плотность дислокаций. При наличии в образце в основном дислокационных петель, наоборот, можно выделить узкую линию и по ее ослаблению при росте вектора, рассеяния определять плотность или радиус дислокационных петель. Однако пока мало экспериментальных работ, использующих изложенные закономерности для анализа экспериментальных данных.

Изложенный в этом параграфе метод расчета интенсивности рассеяния рентгеновских лучей был применен и к изучению влияния на интенсивность рассеяния рентгеновских лучей наличия частиц выпадающей из твердого раствора второй фазы [18]. В этом случае рентгеновские эффекты связаны как с изменением структуры в областях, занятых зародышами фазы выделения, так и влиянием статических смещений, возникающих вокруг зародышей новой фазы из-за отличия удельных объемов матрицы и фазы выделения.

В соответствии с формулами (8.3.2) при рассмотрении интенсивности рассеяния матрицей кристалла с выделениями второй фазы в нем следует ожидать появления дополнительного рассеяния. Во-первых, это рассеяние в узлах обратной решетки выпавшей фазы. Эти области интенсивности должны быть размыты из-за малости размеров зародышей фазы выделения. Во-вторых, должны появиться такие же размытые области около узлов обратной решетки матрицы — за счет третьего члена уравнения (8.3.2). Наконец, на эти эффекты должны накладываться эффекты, связанные с наличием статических смещений.

Если при расчете принять, что среда изотропна, частицы выделения сферические и хаотически распределены по объему

матричного кристалла, то интенсивность диффузного рассеяния около узлов матричной фазы запишется в виде

$$I = N_b |\eta(S)|^2,$$

где

$$\eta(S) = 3Fn \left[\Phi(qr_0) - \alpha' \frac{2\pi(qS)}{\lambda q^2} \frac{\sin qr_0}{qr_0} \right], \quad (8.4.20)$$

$$\Phi(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^3}, \quad \alpha' = \frac{1 + \sigma}{9(1 - \sigma)} \frac{\Delta v}{v},$$

где F — структурная амплитуда матрицы, r_0 — радиус выделения, N_b — число выделившихся частиц в единице объема, а n — число элементарных ячеек матрицы в объеме одной частицы выделения q отсчитывается от узлов обратной решетки матрицы.

Первый член выражения (8.4.20) (эквивалентный третьему члену в уравнении (8.3.2)) совпадает с выражением (2.1.7), описывающим форму рассеяния в направлении первичного пучка для скопления одноатомных частиц в объеме сферы радиуса r_0 . Как следует из (6.1.2), форма всех узлов обратной решетки, в случаях, когда она определяется только размером кристалла, одинакова. Отсюда понятно, что для сферических частиц форма всех узлов обратной решетки будет описываться функцией $\Phi(\mu r_0)$ из (2.1.7) *.

Второй член в выражении (8.4.20) аналогичен члену, содержащему параметр размерного эффекта в уравнении (5.4.17).

Вблизи узлов новой фазы амплитуда рассеяния описывается только первым членом уравнения (8.4.20) (второй член уравнения (8.3.2))

$$I_b = N_b |3F'n'\Phi(\mu r_0)|^2,$$

где F' и n' — структурная амплитуда и число элементарных ячеек фазы выделения в объеме выделившейся частицы, q отсчитывается от узлов обратной решетки фазы выделения. Влиянием искажений на распределение интенсивности вблизи этих узлов можно пренебречь.

Используя приведенные соотношения и экспериментально измеренное распределение интенсивности около узлов выпадающей фазы, можно по ширине этого распределения определить размер зародышей, а по интенсивности — количество выпавшей фазы. Пример этому приведен [19, 20].

* Функция $\Phi(\mu r_0)$ есть фурье-трансформанта фактора формы сферической частицы.

ОСНОВЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ СОВЕРШЕННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

В кинематической теории Лауэ рассеяния рентгеновских лучей кристалл считается состоящим из малых мозаичных блоков. При подсчете интенсивности, рассеянной всем кристаллом, суммируются интенсивности (а не амплитуды) рассеяния отдельными блоками. Поэтому задача расчета интенсивности сведена к подсчету интенсивности, рассеянной кристаллом малых размеров. Амплитуда волны, рассеянной таким кристаллом, мала по сравнению с амплитудой падающей волны, поэтому их взаимодействием можно было пренебречь. Однако если размеры кристалла достаточно велики и он во всем своем объеме правильный, то такое пренебрежение становится недопустимым.

Действительно, отношение амплитуды A_p волны, рассеянной одной атомной плоскостью, к амплитуде A_n падающей волны имеет порядок

$$\left| \frac{A_p}{A_n} \right| = |q| = \frac{e^2}{mc^2} F \frac{Nd\lambda}{\sin \theta} \approx 10^{-6} \div 10^{-4}.$$

Поэтому, если удовлетворяются условия интерференции и амплитуды рассеянных волн складываются, то уже при числе слоев 10^3 — 10^4 (т. е. размерах кристалла порядка 10^{-4} — 10^{-5} см) амплитуда рассеянной волны становится сравнимой с амплитудой падающей волны, и пренебречь их взаимодействием нельзя.

Это обстоятельство было ясно уже при построении кинематической теории, поэтому одновременно трудами Дарвина и Эвальда заложены основы динамической теории рассеяния, учитывающей взаимодействие падающей и рассеянной волн. В основных чертах динамическая теория рассеяния разработана еще до 20-х годов нашего века, однако ею мало пользовались даже в 30-х годах. Дело в том, что геометрия дифракционной картины, рассчитанная по динамической теории, практически совпадает с геометрией картины, рассчитанной по кинематической теории. Результаты в основном отличаются при оценке интенсивностей интерференций. Вместе с тем природные кристаллы минералов и кристаллы металлов и их сплавов, как правило, мозаичны. Поэтому задачи структурного анализа (расшифровка струк-

тур) и рентгенографии (например, изучение процессов, протекающих в металлах при их пластическом деформировании и отжиге) вполне удовлетворительно решались на основе кинематической теории рассеяния. Однако давно обнаружено, что для ряда рефлексов от крупных природных кристаллов интенсивности, вычисленные по кинематической теории, существенно расходятся с измеренными на опыте. В связи с этим в теорию введены соответствующие поправки.

В 50-х годах, когда бурно начала развиваться полупроводниковая промышленность, появились очень чистые, искусственно выращенные кристаллы полупроводников. И тогда оказалось, что к расчетам рассеяния на них следует применять динамическую теорию рассеяния. Были обнаружены новые эффекты как следствие взаимодействия падающего и рассеянного излучений (например, явление Бормана), и разработаны методы исследования дефектов в почти совершенных кристаллах (т. е. в кристаллах с малой плотностью дефектов, например с плотностью дислокаций меньше чем 10^5 на см^2).

Динамическая теория рассеяния получила благодаря этому существенный толчок для дальнейшего развития. Она развита практически полностью для идеально совершенного кристалла, и современной задачей является развитие динамической теории рассеяния для кристаллов с дефектами.

Большой вклад в разработку экспериментальных методов исследования дефектов в почти совершенных кристаллах внесли Ланг, Като, Елистратов, Ефимов и др. Хотя полной теории изображения для общего случая рассеяния искаженным кристаллом еще нет, однако трудами Такаги, Пеннинга и Полдера, Като, Отье, Инденбома, Чуховского, Афанасьева и т. д. основы такой теории разрабатываются.

Динамическая теория рассеяния была заложена в двух формах — Дарвином и Эвальдом.

Динамическая теория Дарвина построена по аналогии с построением кинематической теории. Каждый атом в кристаллической решетке характеризуется функцией атомного рассеяния f , и затем суммируются волны, рассеянные всеми атомами кристалла с учетом фаз и амплитуд рассеяния. В теории Дарвина дополнение к расчету по кинематической теории Лауэ заключается в том, что учитывается многократное рассеяние, т. е. динамическое взаимодействие кристалла не только с падающей, но и с рассеянной волной (а также поглощение).

Теория Эвальда строится по другому принципу. Мы будем здесь излагать ее в современной форме после дополнений, сделанных в работах Лауэ. Решается общая задача распространения электромагнитных волн в среде с учетом непрерывного распределения заряда и, следовательно, периодически изменяющихся свойств среды.

Решение задачи по Дарвину и Эвальду для отражения от кристаллической пластинки дало вполне совпадающие резуль-

таты. Однако до последних лет эти два подхода к решению задачи рассеяния в идеальном кристалле развивались независимо. В форме, заложенной Дарвином, теория развивалась мало; имевшиеся работы сводились к некоторым дополнениям и уточнениям теории Дарвина (экспериментальные проверки, уточнения экспериментальных поправок на случай ограниченных по всем направлениям кристаллов и т. п.), теория Эвальда — Лауэ, наоборот, развивалась гораздо более интенсивно, так как казалось, что она позволяет решать гораздо более общие задачи. Действительно, в настоящее время имеется большой экспериментальный материал, очень разнообразный, подтверждающий выводы теории. Методы изучения почти совершенных кристаллов, развитые на базе этой теории, получили широкое практическое применение.

Только в конце 60-х годов появились работы*, в которых было показано, что, пользуясь методом Дарвина, можно получить ряд результатов, найденных методом Эвальда, и что эти оба подхода в принципе эквивалентны. Для решения некоторых специальных вопросов теории рассеяния (например, расчета поправок на экстинкцию) метод Дарвина оказался весьма удобным, и можно предполагать, что для решения и ряда других специальных задач он будет весьма плодотворным.

Кроме того, развивающаяся в настоящее время обобщенная динамическая теория рассеяния идеальными и деформированными кристаллами основывается на уравнениях Такаги, которые по существу являются обобщением уравнений Дарвина, написанных в дифференциальной форме.

Динамическая теория рассеяния электронов вполне аналогична теории рассеяния рентгеновских лучей. Основы ее для двухволнового случая были заложены еще в 1928 г. Бете, а Хови и Уилен, решая уравнение Шредингера, получили систему линейных дифференциальных уравнений первого порядка для амплитуд прошедшей и рассеянной волн, аналогичных уравнениям Такаги.

Основное различие между динамическим рассеянием рентгеновских лучей и электронов связано с разницей в величинах рассеивающих способностей атомов и в длинах волн, используемых в экспериментах.

Сечение рассеяния для электронов в 10^8 раз больше сечения рассеяния рентгеновских лучей, поэтому кинематическая теория уже не годится при толщинах кристалла 10—1000 Å. Кроме того, размер исследуемых в электронном микроскопе и электронографии (в обычных условиях) кристаллов мал, а узлы обратной решетки, по крайней мере в одном направлении, существенно размыты. Длина волны электронов при обычно используемых напряжениях в 50—100 кВ порядка 0,05—0,04 Å, т. е. примерно в 30 раз меньше длины волны характеристического излучения меди. Из-за

малости длины волны радиус сферы Эвальда много больше, чем период обратной решетки, поэтому на поверхность сферы Эвальда всегда почти одновременно попадает много узлов обратной решетки. В результате при рассеянии электронов надо, как правило, учитывать влияние многоволнового рассеяния, которое для рентгеновских лучей появляется лишь в специальных случаях.

Кроме того, в реальных условиях эксперимента расходимость первичного пучка рентгеновских лучей $\Delta\Omega$ всегда больше угловой ширины кривой отражения $\Delta\theta$, в электронографии и просвечивающей электронной микроскопии положение противоположное $\Delta\Omega < \Delta\theta$. Это означает, что для рассеяния электронов справедливо приближение плоской волны, в то время как в случае рассеяния рентгеновских лучей оно, как правило, несправедливо и необходимо рассматривать те изменения, которые вводит в результаты теории замена плоской волны на сферическую.

Глава девятая

ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ ПО ДАРВИНУ

§ 1. Теория рассеяния Дарвина для кристаллического полупространства

Дарвин [1] рассмотрел отражение от идеального кристалла в том случае, когда отражение происходит от плоскостей, параллельных поверхности кристалла. Это так называемый случай Брэгга.

Рассмотрим случай рассеяния идеальным кристаллом, заполняющим половину пространства, ограниченную плоскостью xy (рис. 81). Прямые линии изображают след отражающих плоскостей. Эти плоскости пронумерованы как 0, 1, 2, ..., r . Пусть на кристалл падает плоская волна под некоторым углом θ с амплитудой T_0 . Амплитуду падающей на некоторую плоскость r непосредственно над этой плоскостью, обозначим T_r . Соответственно амплитуды отраженных волн S_0 и S_r .

Отношение амплитуды волны, рассеянной одной атомной плоскостью в направлении отражения, к амплитуде падающей волны равно $A_p/A_0 = -iq$, где (см. гл. 3)

$$q = -\frac{nd\lambda}{\sin \theta} F(2\theta) \frac{e^2}{mc^2}$$

для волны, поляризованной так, что вектор \mathbf{E} перпендикулярен к плоскости падения. Очевидно, отношение A_p/A_0 для волны, рас-

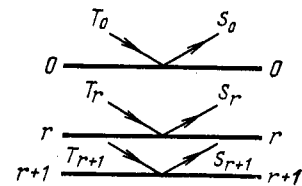


Рис. 81. К выводу формулы (9.1.8)

* См., например, В. Borie. — «Acta cryst.», 1966, v. 21, p. 470; 1967, v. 23, p. 210. А. В. Кузнецов, А. Д. Феофанов. — «Изв. вузов. Физика», 1970, т. 10, с. 12.

сеянной этой же плоскостью в направлении прошедшего пучка, равно $-iq_0$, где

$$q_0 = -\frac{nd\lambda}{\sin \theta} F(0) \frac{e^2}{mc^2}.$$

Тогда амплитуду волны, прошедшей через плоскость номера r , можно представить как $T_r(1-iq_0-\delta)$, где δ — доля амплитуды, теряющаяся при прохождении через плоскость за счет поглощения.

Амплитуду волны, рассеянной плоскостью r , можно записать в виде $-iqT_r$. Тогда, учитывая изменение фазы колебаний при прохождении волны между атомными плоскостями и обозначив это изменение фазы через φ , можно написать уравнения, связывающие между собой T_{r-1} , T_{r+1} , S_r и S_{r+1} . Действительно, T_{r+1} складывается из волны T_r , прошедшей через плоскость r и путь между плоскостями r и $r+1$, и волны S_{r+1} , отраженной обратно плоскостью r . Это волна прошла двойной путь, за счет которого наберет разность фаз 2φ . Тогда

$$T_{r+1} = T_r(1-iq_0-\delta)e^{-i\varphi} - iqS_{r+1}e^{-2i\varphi}. \quad (9.1.1a)$$

Очевидно, для T_r и S_r можно написать

$$T_r = T_{r-1}(1-iq_0-\delta)e^{-i\varphi} - iqS_re^{-i2\varphi}, \quad (9.1.1b)$$

$$S_r = -iqT_r + S_{r+1}(1-iq_0-\delta)e^{-i\varphi}. \quad (9.1.1c)$$

Введем обозначения:

$$e^{-i\varphi} = b, (1-iq_0-\delta) = a. \quad (9.1.2)$$

Тогда систему уравнений (9.1.1) можно переписать в виде

$$T_{r+1} = T_r ab - iqS_{r+1}b^2, \quad (9.1.3a)$$

$$T_r = T_{r-1}ab - iqS_rb^2, \quad (9.1.3b)$$

$$S_r = -iqT_r + S_{r+1}ab. \quad (9.1.3c)$$

Исключим из системы уравнений (9.1.3) S_r и S_{r+1} . Для этого помножим третье на $b^2(-iq)$, первое на $-ab$ и сложим их. Тогда получим рекуррентное уравнение относительно T_r

$$(T_{r+1} + T_{r-1})ab = T_r(1 + a^2b^2 + b^2q^2). \quad (9.1.4)$$

Величина T_r медленно падает с ростом r . Будем искать решение в виде $T_{r+1} = xT_r$, где $x < 1$. Подставив T_{r+1} и T_{r-1} , выраженные через x , в уравнение (9.1.4), получим уравнение

$$x^2 - \frac{1 + a^2b^2 + b^2q^2}{ab}x + 1 = 0. \quad (9.1.5)$$

Корни такого уравнения удовлетворяют условию $x_1x_2 = 1$. Следовательно, один из корней больше, другой меньше единицы. Последнее решение и является единственно физически реальным.

Подставив в уравнения (9.1.3a, b) $T_{r-1} = T_r/x$ и $T_{r+1} = xT_r$, сразу видим, что $S_{r+1} = xS_r$. Тогда из уравнения (9.1.3c) получим

$$\frac{S_r}{T_r} = \frac{-iq}{1-abx} = \frac{S_0}{T_0}. \quad (9.1.6)$$

Подставив значение x из уравнения (9.1.5) и значения a и b из (9.1.2), найдем S_0/T_0 , и задача решена. Для удобства дальнейших расчетов сделаем некоторые упрощения.

Разность фаз на пути от одной плоскости к следующей равна $\frac{2\pi}{\lambda}d \sin \theta = m\pi + v$, где v — малая величина, так как

угол θ мало отличается от угла отражения Брэгга. Пренебрежем поглощением, т. е. положим $\delta = 0$. Введем вместо x новую переменную ξ по условию $x = (1-\xi)e^{im\pi}$. Сохраним лишь члены с квадратами малых величин ξ , q , q_0 и v . Тогда уравнение (9.1.5) существенно упростится и примет вид

$$\xi^2 = q^2 - (q_0 + v)^2. \quad (9.1.7)$$

Пренебрегая квадратами малых членов в знаменателе, из уравнения (9.1.6) получим

$$\frac{S_0}{T_0} = \frac{-q}{q_0 + v \pm \sqrt{(q_0 + v)^2 - q^2}}.$$

Обозначим $q_0 + v = \varepsilon$. Тогда

$$\frac{S_0}{T_0} = \frac{-q}{\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon^2 - q^2}}. \quad (9.1.8)$$

Уравнение (9.1.8) показывает, что в узкой области значение $\varepsilon - q < \varepsilon < +q$ отношение S_0^2/T_0^2 равно единице, т. е. наблюдается полное отражение. Действительно, в этом случае знаменатель в формуле (9.1.8) — величина комплексная и при умножении на сопряженную величину (при подсчете интенсивности) обращается в q . При возрастании ε с обеих сторон этого интервала амплитуда, а следовательно, и интенсивность рассеяния быстро падают. Если $\varepsilon > +q$, в формуле (9.1.8) необходимо использовать знак плюс, при $\xi < -q$ — знак минус. Правильный выбор знаков можно получить точно, только если ввести в рассмотрение величину поглощения δ .

Величина v по определению равна нулю, если угол θ совпадает с углом θ_0 , вычисленным по формуле Брэгга без учета преломления рентгеновских лучей на границе кристалла.

Из условия $\frac{2\pi}{\lambda}d \sin \theta = m\pi + v$ видно, что

$$v = \frac{2\pi}{\lambda}d \cos \theta (\theta - \theta_0).$$

* ξ здесь может быть величиной комплексной.

Откуда

$$\vartheta - \vartheta_0 = \frac{\lambda}{2\pi d \cos \vartheta} v = \frac{\lambda}{2\pi d \cos \vartheta_0} v. \quad (9.1.9)$$

В виду малости v и, следовательно, $(\vartheta - \vartheta_0)$, $\cos \vartheta$ можно предположить равным $\cos \vartheta_0$.

Отличие угла ϑ_0 от угла ϑ_1 , при котором фактически наблюдается отражение при учете преломления, можно определить следующим образом. В центре области отражения $\varepsilon = 0$ и, следовательно, $v = -q_0$. Откуда для смещения максимума из точного брэгговского положения за счет преломления получим

$$\vartheta_1 - \vartheta_0 = - \frac{\lambda q_0}{2\pi d \cos \vartheta_0}.$$

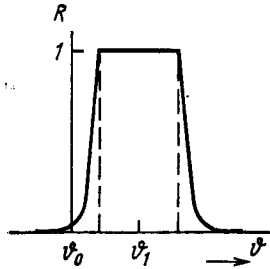


Рис. 82. Кривая отражения для идеального кристалла без поглощения

На рис. 82 изображена кривая отражения $\left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 = \mathcal{R}(\vartheta)$ для непоглощающего кристалла. Так как q величина порядка 10^{-4} , а область отражения лежит в пределах от $-q$ до $+q$, то в углах ϑ это составляет $10-40''$.

Интегральное отражение ρ определяется, как известно, площадью под кривой отражения

$$\rho = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{R}(\vartheta) d\vartheta = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 d\vartheta = \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 d\varepsilon \frac{d\vartheta}{d\varepsilon}.$$

Из выражения (9.1.9) и определения ε имеем $\frac{d\vartheta}{d\varepsilon} = \frac{\lambda}{2\pi d \cos \vartheta_0}$.

Интеграл распадается на три части: это области, где $\varepsilon < -q$, $-q < \varepsilon < +q$ и $\varepsilon > +q$. Тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{S_0^2}{T_0^2} d\varepsilon = 2q + 2 \int_q^{\infty} \frac{q^2}{(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - q^2})^2} d\varepsilon$$

и

$$\begin{aligned} \int_q^{\infty} \frac{q^2 d\varepsilon}{(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - q^2})^2} &= \frac{1}{q^2} \int_q^{\infty} (2\varepsilon^2 - 2\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - q^2} - q^2) d\varepsilon = \\ &= \frac{1}{q^2} \left[\frac{2}{3} \varepsilon^3 - \frac{2}{3} (\varepsilon^2 - q^2)^{3/2} - \varepsilon q^2 \right]_q^{\infty} = \frac{1}{3} q. \end{aligned}$$

Откуда для излучения, поляризованного перпендикулярно к плоскости падения

$$\rho = \frac{8}{3} q \frac{\lambda}{2\pi d \cos \vartheta} = \frac{8}{3\pi} \frac{n\lambda^2}{\sin 2\vartheta} \frac{e^2}{mc^2} F(2\vartheta).$$

Если учесть, что падающий луч неполяризован, и разложить его на два состояния поляризации, то для интегральной интенсивности отражения окончательно получим

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = \frac{8}{3\pi} \frac{1 + |\cos 2\vartheta|}{2 \sin 2\vartheta} \frac{e^2}{mc^2} n\lambda^2 F(2\vartheta). \quad (9.1.10)$$

Эта формула отличается от формулы для интегральной интенсивности идеально-мозаичного кристалла (см. гл. 3, § 3), полученной в кинематической теории Лауэ. В случае идеального кристалла ρ зависит от первой степени F , а для идеально-мозаичного кристалла — от второй степени. Различны и угловые множители (в частности, поляризационный), и зависимости от длины волны, и степени множителя e/mc^2 .

Сравним численные значения ρ , рассчитанные по обеим формулам, и сопоставим эти результаты с полученными экспериментально. В табл. X приведены соответствующие эксперименталь-

Таблица X

Вещество	hkl	ρ_d	ρ_k	ρ_s
Al	111	19,6	818,3	580
	222	6,3	157,9	144,1
	333	0,37	1,39	1,43
CaCO ₃	$\sin \vartheta$	ρ_d	ρ_k	ρ_s
	0,1	30,9	1220	240
	0,5	1,7	12,5	2,4

ные данные для монокристаллов алюминия и кальцита, а также рассчитанные теоретически значения ρ ; ρ_d и ρ_k вычислены по формулам динамической (9.1.10) и кинематической (3.3.5) теорий для $\text{Mo-K}\alpha$ -излучения в соответствии с тем, что в эксперименте использовалось это излучение. Видно, что различие в вычисленных значениях для сильных интерференций достигает 30—40 раз, причем интенсивность, вычисленная по динамической теории, гораздо меньше. Для слабых интерференций это различие уменьшается и значения, вычисленные по обеим формулам, сближаются.

Экспериментальные данные для монокристаллов показывают, что использованные кристаллы, как и подавляющее большинство природных кристаллов и выращенных кристаллов металлов, не являющиеся ни идеально-мозаичными, ни идеальными.

В случае поликристаллов металлов результаты гораздо лучше совпадают с кинематической теорией, и только интенсивности самых сильных рефлексов (для порошков) дают заметное отклонение.

Естественно возникает вопрос, почему интегральная интенсивность ρ , рассчитанная по динамической теории, значительно меньше, чем рассчитанная по кинематической, в то время как коэффициент отражения $\mathcal{R}(\theta)$ по теории Дарвина равен единице, т. е. максимально возможный. Это объясняется тем, что в идеальном кристалле ширина кривой отражения очень мала — всего несколько секунд, в то время как для мозаичного кристалла эта ширина значительно больше.

§ 2. Первичная и вторичная экстинкции

Если на идеальный кристалл под углом брэгговского отражения падает пучок рентгеновских лучей, то в отражении принимают участие практически только верхние слои кристалла, так как вследствие многократных отражений первичная волна в кристалле быстро гасится. Причина заключается в том, что дважды отраженная волна, распространяющаяся в направлении первичной (см. (9.1.1)), имеет амплитуду $(-iq)^2 T_r$ и, следовательно, отстает по фазе на π от первичной волны. Таким образом, верхние слои кристалла как бы экранируют нижние. Это явление Дарвин назвал первичной экстинкцией [2].

Первичная экстинкция имеет место только при условии, что угол падения первичной волны лежит внутри области отражения. С формальной точки зрения явление первичной экстинкции можно трактовать как увеличение коэффициента поглощения μ , когда падающие лучи проходят через область отражения, так как в этой области углов энергия падающего пучка ослабляется не только в результате обычного поглощения, но и за счет перекачки энергии в отраженную волну. Чем совершеннее кристалл, тем больше эффект экстинкции.

Ослабление первичной волны определяется условием

$$T_r = x T_{r-1} = (1 - \xi) e^{i\pi} T_{r-1}.$$

Так как ξ внутри области отражения — величина малая, можно положить $1 - \xi = e^{-\xi}$. Переходя к интенсивности, на глубине z получим

$$I_z = I_0 e^{-2\xi z} = I_0 e^{-2\xi \frac{z}{d}}. \quad (9.2.1)$$

В области отражения $\xi = \sqrt{q^2 - e^2}$ и $e^2 < q^2$, так что ξ действительно. И так как e меняется от $-q$ до $+q$, то среднее значение

$$\langle \xi \rangle = \frac{\pi |q|}{2}, \text{ откуда } 2 \langle \xi \rangle = \frac{\pi |q|}{2}.$$

Обозначим через 2β коэффициент обычного поглощения на одну атомную плоскость. Тогда ослабление интенсивности на пути $z/\sin \theta$ можно записать в виде

$$I_z/I_0 = e^{-\mu z/\sin \theta} = e^{-2\beta \frac{z}{d}}. \quad (9.2.2)$$

Отсюда видно, что $2\beta = \mu d/\sin \theta$. Зная μ можно рассчитать 2β . Теперь можно сопоставить величины $2 \langle \xi \rangle$ и 2β . В частности, для NaCl в излучении Mo-K α получим для отражения (200) — $2 \langle \xi \rangle = 3,4 \cdot 10^{-4}$; $2\beta = 3,7 \cdot 10^{-6}$, для отражения (600) — $2 \langle \xi \rangle = 3,7 \cdot 10^{-5}$; $2\beta = 1,2 \cdot 10^{-6}$, т. е. для сильного отражения (200) экстинкционное поглощение на два порядка превышает нормальное, а для слабого (600) — в 30 раз.

Для небольшого кристаллика совершенной структуры явление экстинкции играет относительно малую роль, и для достаточно мелких кристаллов может быть оставлено без внимания. Чтобы показать это, следует рассмотреть отражение не от бесконечного кристаллического полупространства (как это сделано в § 1), а отражение от кристаллической пластины конечной толщины. Сами уравнения Дарвина (9.1.1) при этом не изменятся, однако при решении этой системы уравнений надо будет учесть изменение граничных условий. Действительно, для бесконечного полупространства на выходе $T_\infty = S_\infty = 0$.

В случае ограниченной пластинки, содержащей p отражающих плоскостей, T_p не равно нулю, а S_p равно 0. Не вдаваясь в подробные математические выкладки, тем более, что само решение приближенно, приведем конечный результат:

$$\rho_d = \frac{\int |S_0|^2 d\theta}{T_0^2} = \frac{\lambda q \operatorname{th} pq}{2d \cos \theta}. \quad (9.2.3)$$

Если воспользоваться уравнением (3.4.6a), в котором та же задача решена методом брэгговского суммирования без учета взаимодействия падающей и рассеянных волн, т. е. для мозаичного кристалла, то получим

$$\rho_k = \frac{\int |S_0|^2 d\theta}{T_0^2} = \frac{pq^2 \lambda}{2d \cos \theta}. \quad (9.2.4)$$

Из (9.2.3) и (9.2.4) непосредственно следует, что если интегральная интенсивность отражения некоторого кристалла, состоящего из p атомных слоев, вычислена по формуле для мозаичного

кристалла $\rho = Qv$, то для поправки на экстинкцию величину Q надо помножить на коэффициент $\frac{\text{th } pq}{pq}$. Таким образом,

$$\rho' = \frac{E\omega}{I_0} = Qv \frac{\text{th } pq}{pq}. \quad (9.2.5)$$

Значения этого множителя приведены в табл. XI.

Зная q , можно оценить, при какой толщине слоя поправки на экстинкцию становятся существенными. Например, для NaCl на $\text{Mo-K}\alpha$ -излучении для отражений (200) и (600) q равно $2,16 \cdot 10^{-4}$ и $2,3 \cdot 10^{-5}$ соответственно.

Таблица XI

pq	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
$\frac{\text{th } pq}{pq}$	0,971	0,949	0,896	0,832	0,761	0,604	0,482	0,332	0,250	0,200

Отсюда следует, что для отражения (200) уже при толщине кристалла большей, чем 10^{-5} см, т. е. при числе отражающих плоскостей большем 10^3 , поправку на первичную экстинкцию можно обнаружить, а при толщине кристалла 10^{-4} (число слоев $\approx 10^4$) интегральная интенсивность за счет экстинкции будет уменьшена вдвое. Для отражения (600) эти границы передвинутся в область больших размеров кристалла, т. е. при размере блоков мозаики 10^{-4} интегральная интенсивность рефлекса (600) будет занижена, лишь на несколько процентов.

Соотношение (9.2.5) дает метод оценки размера когерентных блоков в мозаичном кристалле, если размеры блоков больше, чем 10^{-5} см, т. е. в области, где методы, изложенные в гл. 8, уже не применимы из-за малости дифракционного расширения.

Определив из результатов измерений отношение интегральных интенсивностей ρ_1 и ρ_2 двух отражений с большим q_1 и малым q_2 , для которого поправкой на экстинкцию можно пренебречь, из соотношения

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{\text{th } pq_1}{pq_1}$$

найдем p , а отсюда и размер блока.

Несколько усложняет решение этой задачи явление, наблюдающееся в мозаичных кристаллах, которое носит название вторичной экстинкции. Оно заключается в экранировании нижних мозаичных блоков верхними, что так же, как и первичная экстинкция, приводит к ослаблению интегральной интенсивности первичного пучка. Пусть кристалл (рис. 83) состоит из большого

числа слегка повернутых относительно друг друга блоков. Отражающие плоскости будем считать параллельными верхней грани блока. (Углы между этими гранями в схеме для наглядности изображены значительно больше углов между блоками в реальных кристаллах.) При подсчете интенсивности рассеяния мозаичного кристалла считается, что на некоторый блок, например A , падает луч, интенсивность которого ослаблена за счет поглощения множителем $e^{-\mu z/\sin \nu}$, где μ — коэффициент фотоэлектрического поглощения. Однако, если на пути луча к блоку A находился второй блок B (точно такой же или почти такой же ориентировки, как и блок A), интенсивность будет ослаблена и за счет рассеяния блоком B . Это приводит к уменьшению интенсивности рассеяния блоком A , по сравнению с интенсивностью, рассчитанной по формулам кинематической теории. Это явление и получило название вторичной экстинкции.

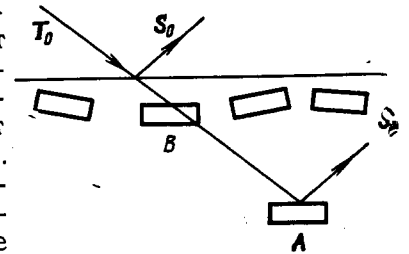


Рис. 83. Схема, поясняющая возникновение вторичной экстинкции

Как и в случае первичной экстинкции, ослабление будет тем больше, чем больше амплитуда рассеяния отражающей плоскости. Однако необходимая поправка к интенсивности зависит не от размеров блоков, а от вероятности встретить блоки одинаковой ориентировки, т. е. от распределения блоков по углам разориентировки. Не вдаваясь в детали расчета, приведем результирующую формулу поправки на вторичную экстинкцию в случае отражения по Брэггу от некоторого мозаичного кристалла.

В случае, когда кристалл представляет собой плоскопараллельную, достаточно толстую пластину и плоскости отражения параллельны входной грани кристалла, кинематическая теория с учетом поглощения дает простое выражение для интенсивности отраженного луча в виде

$$\rho = Q/2\mu. \quad (9.2.6)$$

Если учесть вторичную экстинкцию, получим*

$$\rho = \frac{Q}{2(\mu + gQ)}, \quad (9.2.7)$$

где g есть коэффициент вторичной экстинкции.

Коэффициент вторичной экстинкции зависит от характера распределения блоков по углам и определяется формулой

$$gQ^2 = \int_{-\infty}^{\infty} G^2(u) du, \quad (9.2.8)$$

* Сравнительно недавно показано, что эта формула требует уточнения, так как поправки на экстинкцию для ρ_{\perp} и ρ_{\parallel} (т. е. для двух поляризаций падающего излучения) различны из-за поляризационного множителя [3, 4].

где u — угол отклонения нормали к отражающей плоскости блока от направления среднего значения этой нормали по кристаллу, а функция $G(u)$ определяется как доля рассеяния, вносимая блоками, когда луч падает на кристалл под углом $\vartheta + u$. Математически это значит, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(u) du = Q. \quad (9.2.9)$$

Очевидно, отношение $G(u)/Q$ характеризует долю блоков в единице объема, находящихся в положениях, способных к отражению, когда луч падает под углом $\vartheta + u$.

Допустим гауссово распределение блоков по нормальям, т. е.

$$\frac{G(u)}{Q} = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u^2}. \quad (9.2.10)$$

Тогда

$$g = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G^2(u)}{Q^2} du = \frac{h}{\sqrt{2\pi}}, \quad (9.2.11)$$

$$\langle u^2 \rangle = \int_0^{\infty} u^2 \frac{G(u)}{Q} du = \frac{1}{4h^2} = \frac{1}{8\pi g^2}. \quad (9.2.12)$$

Определить коэффициент g можно, измерив относительные интенсивности r_1 и r_2 для двух интерференций с большим и малым Q (или q). По отклонению отношения r_1/r_2 от вычисленного по формулам кинематической теории можно оценить g и по формуле (9.2.12) определить $\langle u^2 \rangle$. Однако трудность заключается в том, что в ряде случаев на интенсивность одновременно могут оказывать влияние как первичная, так и вторичная экстинкция, так как если блоки крупные (хорошо отожженный кристалл), то одновременно и угол дезориентировки между ними может быть мал (g велико). В этом случае выражение для интегральной интенсивности, естественно, принимает вид

$$\rho = \frac{Q'}{2(\mu + gQ')}, \text{ где } Q' = Q \frac{\text{th } \rho q}{\rho q},$$

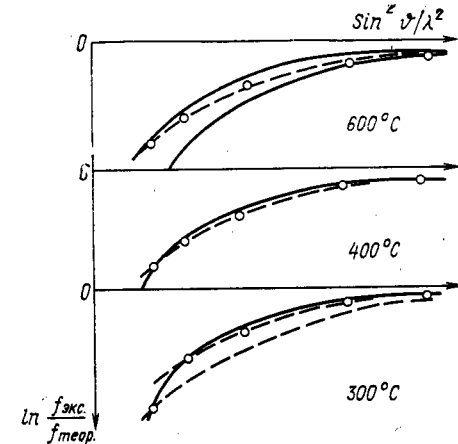
и разделение роли обеих экстинкций, а следовательно, определение размера блоков и угла дезориентировки осложняется.

Положение облегчается тем, что зависимость от угла отражения ϑ для поправок в этих двух случаях различна [5, 6], поэтому, если измерить интегральную интенсивность не двух, а нескольких линий на дебаеграмме, можно определить, какая из экстинкционных поправок преобладает.

Для примера на рис. 84 приведены результаты [7], полученные для поликристаллических образцов меди, отжигавшихся после деформации при различных температурах. По оси абсцисс от-

ложены значения $\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$, а по оси ординат — логарифмы отношения интегральной интенсивности, измеренной к вычисленной по формулам кинематической теории без поправок на экстинкцию. Сплошные кривые — отношения $\ln(\rho_d/\rho_k)$, рассчитанные по формулам (9.2.7), т. е. учитывающие вторичную экстинкцию для разных

Рис. 84. Сравнение экспериментальных значений интенсивности для отожженных порошков меди с результатами расчета интенсивности с учетом экстинкции: кружки — экспериментальные точки; штриховая линия — рассчитанные значения интенсивности с учетом первичной экстинкции; сплошная — рассчитанные значения интенсивности с учетом вторичной экстинкции



значений g , а пунктирные — по формуле (9.2.5), учитывающей первичную экстинкцию. Видно, что в исследованном образце после отжига при температуре 300°C превалирует вторичная экстинкция. Это значит, что размеры блоков малы, но и средний угол разориентировки тоже мал. После отжига при 600°C явно преобладает первичная экстинкция, т. е. блоки заметно выросли и угол между ними, вероятно, тоже вырос. Промежуточный отжиг при 400°C приводит к такому состоянию образца, когда оба эффекта дают заметный вклад в уменьшение интенсивности первых линий рентгенограммы, и эти эффекты разделить не удастся.

Глава десятая ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭВАЛЬДА — ЛАУЭ

§ 1. Основные положения теории Эвальда — Лауэ

В излагаемой здесь теории рассматривается распространение электромагнитной волны в кристаллическом пространстве и учитывается динамическое взаимодействие электромагнитных волн со средой [1—4]. Предполагается, что положительный заряд

размазан по решетке с плотностью, равной электронной плотности в каждой точке пространства, и считается неподвижным*. Тогда эта среда представляет собой систему без свободных зарядов, но с периодически (с периодом решетки) изменяющейся фиктивной диэлектрической проницаемостью ϵ .

Задача о распространении электромагнитных волн в такой среде решается в предположении об отсутствии анизотропии в том смысле, что вектор индукции $\mathbf{D} \parallel \mathbf{E}$. Это можно сделать, учитывая, что показатель преломления $n = \sqrt{\epsilon}$ для рентгеновских лучей отличается от единицы на величину порядка $10^{-6} - 10^{-5}$.

В этих предположениях ищется стабильное (не зависящее от времени) решение в виде совокупности плоских волн

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{v}t - \mathbf{K}_0 \mathbf{r})}. \quad (10.1.1)$$

Амплитуда \mathbf{A} волны не зависит от времени, но может зависеть от координат. Дело в том, что электроны колеблются под действием распространяющейся волны, и испускаемые ими электромагнитные волны интерферируют между собой и с исходной волной. Устанавливается некоторое стабильное электромагнитное поле с периодически изменяющейся в пространстве амплитудой. Периодичность эта должна, очевидно, быть той же, что и периодичность решетки, т. е. $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — функция тройной периодичности, которую можно представить как решеточную сумму

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_n \mathbf{D}_n e^{-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{H}_n)}, \quad (10.1.2)$$

где \mathbf{H}_n — вектор обратной решетки. Тогда решение принимает вид суммы ряда плоских волн

$$\mathbf{D} = \sum_n \mathbf{D}_n e^{2\pi i[\mathbf{v}t - (\mathbf{K}_0 + \mathbf{H}_n) \mathbf{r}]} = \sum_n \mathbf{D}_n e^{2\pi i[\mathbf{v}t - (\mathbf{K}_n) \mathbf{r}]}, \quad (10.1.3)$$

где $\mathbf{K}_n = \mathbf{K}_0 + \mathbf{H}_n$.

Если упростить задачу и представить себе заряды сосредоточенными в узлах решетки, вид решения становится совершенно очевидным. Действительно, если заряды находятся в узлах решетки с координатами $\mathbf{r} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, то $(\mathbf{r}, \mathbf{H}) = h\mathbf{m} + k\mathbf{n} + l\mathbf{p}$ (всегда целые числа). Тогда в уравнении (10.1.1) всегда можно \mathbf{K}_0 заменить на $\mathbf{K}_0 + \mathbf{H}$ и считать эквивалентными все волновые векторы, отличающиеся на вектор \mathbf{H} . На рис. 85 изображена обратная решетка. Вектор \mathbf{K}_0 направлен в узел 000. Любой вектор, направленный из точки A в любой узел обратной решетки, может рассматриваться как волновой вектор, входящий в решение уравнений Максвелла.

* Рассеянием рентгеновских лучей на ядрах можно пренебречь по сравнению с их рассеянием на электронах (см. стр. 13).

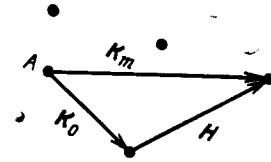
Напишем уравнения Максвелла для электромагнитного поля, распространяющегося в среде:

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = c \operatorname{rot} \mathbf{H}; \quad \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -c \operatorname{rot} \mathbf{E} = -c \operatorname{rot} \frac{\mathbf{D}}{\epsilon},$$

откуда

$$\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = -c^2 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \frac{\mathbf{D}}{\epsilon}. \quad (10.1.4)$$

Рис. 85. Взаимное расположение векторов \mathbf{K}_0 , \mathbf{K}_m и \mathbf{H}



В среде с диэлектрической проницаемостью ϵ \mathbf{D} связано с \mathbf{E} и вектором \mathbf{P} (поляризация единицы объема) соотношением

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E},$$

откуда

$$4\pi \mathbf{P} = \mathbf{D} - \mathbf{E} = (\epsilon - 1) \mathbf{E} = \chi \mathbf{E},$$

где χ — поляризуемость среды.

Так как ϵ есть функция тройной периодичности в кристалле с периодами a, b, c (где a, b, c — периоды элементарной ячейки), то и χ есть функция тройной периодичности; ее можно разложить в ряд и представить в виде

$$\chi = \sum \chi_h e^{-2\pi i(\mathbf{H}_h \mathbf{r})}.$$

Легко найти выражение для коэффициентов разложения χ_h . Действительно, если в какой-либо точке пространства находится электрон, то уравнение его движения под действием электромагнитной волны запишется в виде

$$\ddot{x} + k\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_0 e^{i\omega t}.$$

Откуда смещение этого заряда

$$x = \frac{e}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega k}.$$

Поляризация единицы объема в заданной точке пространства \mathbf{P} определяется из условия $\mathbf{P} = \sum e \mathbf{x} / \Delta v$. Суммирование проводится по всем зарядам в некотором малом объеме Δv .

Для рентгеновских лучей обычно $\omega^2 \gg \omega_0^2$, поэтому \mathbf{P} можно записать в виде

$$4\pi \mathbf{P} = - \frac{4\pi e^2}{m\omega^2} \frac{\Delta N}{\Delta v} E_0 e^{i\omega t} = - \frac{e^2}{m\pi v^2} \rho E_0 e^{i\omega t}.$$

ΔN есть число электронов в объеме Δv , а $\rho = \frac{\Delta N}{\Delta v}$ — электронная плотность в заданной точке пространства (см. формулу (1.2.9)).

Отсюда получаем выражение для χ

$$\chi = -\frac{e^2}{mv^2\pi} \rho = -\frac{e^2\lambda^2}{mc^2\pi} \rho = -\frac{e^2\lambda^2}{mc^2\pi} \frac{1}{v} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{2\pi i(\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r})}. \quad (10.1.5)$$

И следовательно,

$$\chi_h = -\frac{e^2\lambda^2}{mc^2\pi} \cdot \frac{F_h}{v}, \quad (10.1.6)$$

где v — объем элементарной ячейки кристалла.

При учете дисперсионных поправок (члена $ik\omega$) в структурной амплитуде появляется мнимая часть атомного фактора $i\Delta f''$.

Как было показано в гл. 1 § 3, мнимая часть атомного фактора определяет величину фотоэлектрического поглощения. Поэтому χ записывают в виде $\chi = \chi_r + i\chi_i$, и разлагая χ в ряд Фурье, коэффициенты разложения записывают в виде

$$\chi_{rh} = -A \sum_k f_k e^{2\pi i(\mathbf{r}_k, \mathbf{H}_h)} \quad (10.1.6a)$$

и

$$\chi_{ih} = -A \sum_k \Delta f_k'' e^{2\pi i(\mathbf{r}_k, \mathbf{H}_h)},$$

где $A = \frac{e^2\lambda^2}{mc^2\pi v_{яч}}$ и $\chi_{ih} \ll \chi_{rh}$, так как $\Delta f'' \ll f$.

Для непоглощающего кристалла $\chi_i \equiv 0$ и для центросимметричного $\chi_{rh} = \chi_{r\bar{h}}$, а для нецентросимметричного χ_{rh} комплексно сопряжено с $\chi_{r\bar{h}}$. В случае центросимметричного поглощающего кристалла

$$\chi_{rh} = -A \sum_k f_k \cos 2\pi(\mathbf{r}_k, \mathbf{H}_h), \quad \chi_{ih} = -A \sum_k \Delta f_k'' \cos 2\pi(\mathbf{r}_k, \mathbf{H}_h)$$

χ_{rh} и χ_{ih} действительны, $\chi_{rh} = \chi_{r\bar{h}}$, а $\chi_{ih} = \chi_{i\bar{h}}$. В случае нецентросимметричного поглощающего кристалла χ_{rh} и χ_{ih} — комплексные, χ_{rh} комплексно сопряжено с $\chi_{r\bar{h}}$, а χ_{ih} комплексно-сопряженное с $\chi_{i\bar{h}}$, так как

$$\chi_{rh} = -A \sum_k f_k \cos 2\pi(\mathbf{r}_k, \mathbf{H}_h) - iA \sum_k f_k \sin 2\pi(\mathbf{r}_k, \mathbf{H}_h),$$

а

$$\chi_{ih} = -A \sum_k \Delta f_k'' \cos 2\pi(\mathbf{r}_k, \mathbf{H}_h) - iA \sum_k \Delta f_k'' \sin 2\pi(\mathbf{r}_k, \mathbf{H}_h)$$

и при изменении знака \mathbf{H}_h , знак при члене с синусами меняется на обратный.

Так как A — величина порядка 10^{-5} , то ϵ мало отличается от единицы, и можно положить

$$\chi = \epsilon - 1 \approx \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = 1 - \frac{1}{\epsilon}.$$

И тогда уравнение (10.1.4) можно переписать в виде

$$\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = -c^2 \text{rot rot } \mathbf{D} + c^2 \text{rot rot } \chi \mathbf{D}.$$

Откуда, так как $\text{rot rot } \mathbf{D} = \text{grad div } \mathbf{D} - \nabla^2 \mathbf{D}$ и так как по условию отсутствия свободных зарядов $\text{div } \mathbf{D} = 0$, получим окончательно уравнение (10.1.4) в виде:

$$\nabla^2 \mathbf{D} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = -\text{rot rot } (\chi \mathbf{D}). \quad (10.1.7)$$

Произведение $\chi \mathbf{D}$ можно представить, учитывая выражения для \mathbf{D} и χ в форме (10.1.3) и (10.1.5):

$$\begin{aligned} \chi \mathbf{D} &= \sum_n \sum_h \chi_h \mathbf{D}_n \exp [2\pi i(vt - (\mathbf{K}_n + \mathbf{H}_h, \mathbf{r}))] = \\ &= \sum_n \sum_h \chi_h \mathbf{D}_n \exp [2\pi i(vt - (\mathbf{K}_{n+h}, \mathbf{r}))], \end{aligned}$$

где суммирование проводится по всем узлам обратной решетки (т. е. по бесконечному числу узлов). Это выражение можно переписать в более удобном виде, если ввести новый индекс суммирования $m = n + h$, тогда

$$\begin{aligned} \chi \mathbf{D} &= \sum_m \sum_n \chi_{m-n} \mathbf{D}_n \exp [2\pi i(vt - (\mathbf{K}_m, \mathbf{r}))] = \\ &= \sum_m (\chi \mathbf{D})_m \exp [2\pi i(vt - (\mathbf{K}_m, \mathbf{r}))], \end{aligned} \quad (10.1.8)$$

где

$$(\chi \mathbf{D})_m = \sum_n \chi_{m-n} \mathbf{D}_n.$$

Подставляя в уравнение (10.1.7) \mathbf{D} из (10.1.3) и $\chi \mathbf{D}$ из (10.1.8) и решая уравнение (на чем мы останавливаться не будем)*, получим решение уравнения (10.1.7) в виде системы уравнений

$$\frac{K_m^2 - K^2}{K_m^2} \mathbf{D}_m = \sum_n \chi_{-n+m} (\mathbf{D}_n)_m, \quad (10.1.9)$$

* Укажем только, что если вектор $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = A e^{2\pi i(vt - \mathbf{K}\mathbf{r})}$, то

$$\begin{aligned} \text{div } \mathbf{u} &= -2\pi i(\mathbf{K}, \mathbf{u}), \quad \nabla^2 \mathbf{u} = -4\pi^2 K^2 \mathbf{u}, \\ \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} &= -4\pi^2 v^2 \mathbf{u}, \quad \text{rot } \mathbf{u} = -2\pi i[\mathbf{K} \times \mathbf{u}], \end{aligned}$$

$$\text{rot rot } \mathbf{u} = 4\pi^2 \{K^2 \mathbf{u} - \mathbf{K}(\mathbf{K}, \mathbf{u})\} = 4\pi^2 K^2 (\mathbf{u})_K,$$

где $(\mathbf{u})_K$ — компонента вектора \mathbf{u} , перпендикулярная \mathbf{K} .

где $(D_n)_m$ — проекция вектора D_n на направление, перпендикулярное к K_m , а K — значение волнового вектора в пустоте.

Уравнения (10.1.9) представляют собой систему линейных уравнений, число которых равно числу волн с индукцией D_m . Так как для неполяризованной волны два состояния поляризации независимы, то имеем $2n$ уравнений для n значений D_m .

Система уравнений (10.1.9) в принципе должна состоять из бесконечного числа уравнений, однако рассмотрение этой системы показывает, что величины D_m резко уменьшаются с ростом разности $K_m^2 - K^2$. Действительно, правая часть системы (10.1.9) не может сильно изменяться при переходе от одного уравнения этой системы к другому, т. е. D_m велико, если $K_m^2 - K^2$ мало. Это означает, что значениями D для всех членов с большим $K_m^2 - K^2$, ввиду их малости, можно пренебречь. Тогда система уравнений будет ограничена в своем числе.

Так как $K_m^2 - K^2$ мало, систему (10.1.9) можно переписать в виде

$$2\varepsilon_m D_m = \sum_n \chi_{-n+m} (D_n)_m, \quad (10.1.10)$$

где $\varepsilon_m = (|K_m| - |K|)/|K|$ — весьма малая величина.

Уравнение (10.1.9), кроме того, показывает, что $|K_m|$ не может быть равен $|K|$, а следовательно, скорость распространения луча в кристалле не может быть равна скорости распространения в пустоте. Действительно, обращение ε_m в нуль дает для D_m значение бесконечности, что не имеет физического смысла. Величина получила название резонансной ошибки.

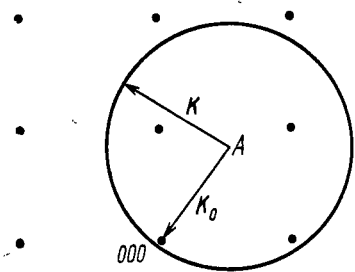


Рис. 86. Взаимное расположение сферы Эвальда и узлов обратной решетки по динамической теории

Как уже говорилось, если для нескольких значений K_m , ε_m малы (порядка 10^{-5}), то соответствующие D_m велики, и при решении системы (10.1.10) всеми остальными членами можно пренебречь. Это дает простой способ выбора сильных D_m , использующий ту же сферу Эвальда, которая служит для нахождения дифрагированных лучей и в кинематической теории.

Пусть в обратной решетке (рис. 86) распространяется волна с волновым вектором K_0 , заданным по величине и направлению. Построим центр распространения A , отложив от точки 000 обратной решетки вектор K_0 . Опишем из точки A сферу радиусом K .

Эта сфера не пройдет через точку 000, так как $|K| \neq |K_0|$, однако точка 000 должна лежать вблизи ($\Delta K = K\varepsilon_0 \approx K(n-1) \approx \approx K \cdot 10^{-5}$) сферы. Если так же близко около сферы Эвальда находится еще какой-либо (или какие-либо) узел обратной решетки, то для него (них) ε_m будет так же мало и D_m будет велико.

Это построение показывает, что геометрия картины рассеяния, получаемая в динамической теории, практически совпадает с геометрией в случае кинематической теории. Действительно, принцип построения один и тот же, только в кинематической теории от точки 000 откладывается вектор K , вместо K_0 . Центры распространения, полученные этими двумя способами, очевидно, будут лишь слегка смещены из-за малости отличия коэффициента преломления от единицы. Следовательно, те узлы обратной решетки, которые попадали на сферу Эвальда при точной установке кристалла в кинематической теории, будут лежать теперь вблизи сферы Эвальда (рис. 86). Если какой-либо узел находился в отражающем положении, то и теперь он остается или в отражающем положении, или потребуются корректировка юстировки на несколько секунд.

Это позволяет в дальнейшем не рассматривать геометрии дифракционной картины и пользоваться геометрией, известной из кинематической теории. Поэтому заранее можно определить, сколько неизвестных D_m надо учитывать и, следовательно, из скольких уравнений должна состоять система уравнений (10.1.10) при определенной установке кристалла. Например, если кристалл установлен так, что на сферу Эвальда не попадает (в кинематическом приближении) ни один узел обратной решетки, кроме узла 000, система (10.1.10) состоит всего из двух уравнений для двух состояний поляризации, которые в этом случае совпадут друг с другом. Если кристалл установлен в отражающее положение, так что наблюдается отражение от какой-либо одной плоскости hkl , система (10.1.10) будет состоять из четырех уравнений для $D_{0\perp}$, $D_{h\perp}$, $D_{0\parallel}$ и $D_{h\parallel}$, где значки \perp и \parallel обозначают направление поляризации.

Первый случай в динамической теории получил название одноволнового, второй — двухволнового. Если n узлов попадает одновременно на сферу Эвальда, то система (10.1.10) будет состоять из $2n$ уравнений. Этот случай редко осуществляется в рентгенографии, хотя при специальных установках можно вывести три, четыре и более узлов на сферу Эвальда. В электронографии из-за малости длины волны (большого радиуса сферы Эвальда по сравнению с периодом обратной решетки) и больших размеров узлов обратной решетки (за счет малых размеров кристаллов) этот случай осуществляется весьма часто.

Предположим, что кристалл установлен так, что только один-единственный узел 000 обратной решетки находится вблизи сферы Эвальда, т. е. кристалл находится в неотражающем положении. Тогда в уравнении (10.1.10) отличен от нуля только один

из неизвестных — D_0 , и уравнение для обоих состояний поляризации примет вид

$$D_0 = (2\varepsilon'_0)^{-1} \chi_0 D_0. \quad (10.1.11)$$

Штрих при ε'_0 означает, что это есть значение ε_0 в одноволновом случае. Откуда

$$\varepsilon'_0 = \frac{\chi_0}{2} = -\frac{e^2 \lambda^2}{mc^2 2\pi} \frac{F(0)}{v}. \quad (10.1.12)$$

Подстановка численных значений для NaCl дает $\varepsilon'_0 = 2 \cdot 10^{-5}$. Так как $K_0 = K(1 + \varepsilon'_0)$, то, очевидно, $1 + \varepsilon'_0 = n$, где n — показатель преломления при этой установке кристалла. Из соотношения (10.1.12) видно, что показатель преломления меньше единицы ($\varepsilon'_0 < 1$) и отличается от единицы в пятом знаке после запятой.

Можно в довольно широких пределах менять направление луча K_0 так, что все равно только узел 000 находится вблизи сферы Эвальда. Тогда точка A (центр распространения) будет перемещаться по сфере радиуса K_0 вокруг точки 000. Поверхность, на которой лежит центр распространения, называют поверхностью дисперсии. В одноволновом случае это участок сферы. Участок потому, что при определенных поворотах кристалла относительно волнового вектора K_0 к сфере Эвальда приблизятся и другие узлы (или другой узел) обратной решетки, и тогда уравнение (10.1.11) не будет справедливым.

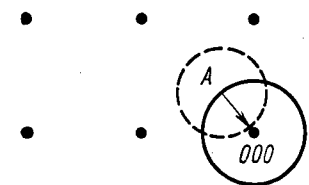


Рис. 87. Расположение сферы Эвальда (штриховая линия) и дисперсионной поверхности (сплошная), если $\lambda > 2a$

Можно, однако, представить случай, когда дисперсионная поверхность представляет собой полную сферу. Выберем падающее излучение так, что $\lambda > 2a$, где a — период решетки кубического кристалла. Тогда $K_0 < a^*/2$ и уравнение Брегга ни при каких ориентировках кристал-

ла не удовлетворяется. В этом случае дисперсионная поверхность представляет собой сферу, описанную вокруг точки 000 (рис. 87). Так как ее радиус меньше половины периода обратной решетки, сфера Эвальда, описанная вокруг любой точки на этой сфере, пройдет только вблизи узла 000. В этом случае нет дифракционных пучков и картина распространения рентгеновских лучей в кристалле совпадает с тем, что дает обычная оптика в изотропных средах.

§ 2. Дисперсионные поверхности

Дисперсионной поверхностью, как уже сказано, называется поверхность, на которой располагаются центры распространения. Мы видели, что если только одна точка обратной решетки лежит

вблизи поверхности сферы Эвальда (это точка 000 и, следовательно, кристалл не находится в отражающем положении), то центр распространения (волновая точка) лежит на участке окружности радиуса K_0 , описанной около точки 000 обратной решетки.

При изменении направления падающего луча сфера Эвальда перемещается относительно узлов обратной решетки, и в некоторый момент второй узел или большее число узлов обратной решетки может оказаться вблизи нее. Тогда уравнение (10.1.11) уже перестает быть справедливым, и задача заключается в нахождении поверхности, на которой могут располагаться центры распространения.

Предположим, что при некотором заданном значении K_0 достаточно близко к поверхности сферы Эвальда находится n узлов обратной решетки. Тогда n значение векторов индукции D отличны от нуля, и система уравнений (10.1.10) для $2n$ неизвестных D_m .

$$2\varepsilon_m D_m = \sum_n \chi_{m-n} [D_n]_m$$

состоит из $2n$ линейных уравнений*.

Условие совместности этих уравнений означает, что детерминант, составленный из коэффициентов, должен быть равен нулю. В этот детерминант войдут, очевидно, значения ε_m (n значений) и χ_{m-n} (где опять m и n пробегает все значения от 0 до $n-1$) и углы между D_h и нормальными к K_m . Однако если K_0 и, следовательно, ε_0 заданы, а структура кристалла (следовательно, обратная его решетка) известны, легко вычислить значения любого ε_m . Величина ε_m — функция только ε_0 , направляющих косинусов вектора K_0 и координат узла обратной решетки номера m , т. е. любая из резонансных ошибок может быть представлена как функция резонансной ошибки ε_0 (так как остальные члены известны). Эти зависимости всегда можно представить как простые линейные уравнения, связывающие ε_m и ε_0 ввиду малости значений последних. Тогда детерминант, связывающий значения ε_m с χ_{m-n} , дает уравнение степени $2n$ относительно ε_0 , т. е. получаем $2n$ возможных значений ε_0 . Это означает, что при заданном направлении K_0 получается $2n$ возможных волновых точек (по n для каждой поляризации), т. е. $2n$ значений K_0 .

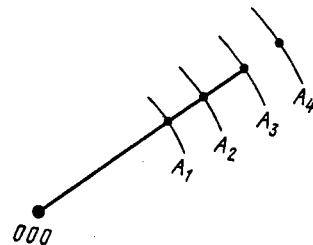


Рис. 88. Лепестки дисперсионных поверхностей для многоволнового случая

* Число неизвестных D_m равно $2n$, так как уравнение (10.1.10) векторное; но направление вектора K_m задано и D_m перпендикулярно к K_m .

Требование того, что n узлов обратной решетки лежит вблизи поверхности сферы Эвальда, может удовлетворяться не при любом значении ε_0 , а лишь для определенных его значений, но таких значений может быть n для каждой поляризации.

Если слегка изменить направление вектора \mathbf{K}_0 , то расстояния узлов обратной решетки от поверхности сферы изменяются мало, а следовательно, центры распространения могут лежать не только в вычисленных точках A_1, A_2, \dots, A_{2n} , но и на участках поверхности (лепестках), содержащих эти точки (рис. 88). Рисунок, конечно, изображен не в масштабе, так как все $2n$ значения ε_0 малы (составляют 10^{-5} от единицы), а расстояния $O-A_m$ равны $K(1+\varepsilon_{0m})$. Эти лепестки и являются поверхностями дисперсии для n -волнового случая (n точек, лежащих на сфере Эвальда). Если направление \mathbf{K}_0 изменяется сильно, то часть узлов обратной решетки удаляется от сферы Эвальда и число уравнений в системе (10.1.10) уменьшается. В этом случае часть дисперсионных поверхностей должна будет слиться друг с другом. Значение ε_0 , полученное в n -волновом случае, отнюдь не совпадает по величине с ε_0 , полученном в одноволновом случае из уравнения (10.1.11) (см. § 1, гл. 10).

Глава одиннадцатая

ДВУХВОЛНОВОЙ СЛУЧАЙ, ИЛИ СЛУЧАЙ ДВУХ УЗЛОВ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ НА СФЕРЕ ЭВАЛЬДА

§ 1. Уравнение поверхностей дисперсии. Неограниченный кристалл

Рассмотрим конкретно простейший из многоволновых случаев — двухволновой, когда только два узла обратной решетки 000 и hkl (которые в дальнейшем будем обозначать просто знаком 0 и h) находятся вблизи поверхности сферы распространения. Тогда система уравнений (10.1.10) превращается в две системы (два состояния поляризации), каждая из которых содержит два уравнения.

Рассмотрим сначала систему уравнений для направления поляризации, при котором векторы \mathbf{D}_m перпендикулярны к плоскости, проходящей через точки $0, h$ обратной решетки и через центр распространения (\mathbf{D}_\perp). В этом случае уравнения системы (10.1.10) запишутся в виде

$$2\varepsilon_0 D_{0\perp} = \chi_0 D_{0\perp} + \chi_h D_{h\perp}, \quad (11.1.1)$$

$$2\varepsilon_h D_{h\perp} = \chi_h D_{0\perp} + \chi_0 D_{h\perp},$$

так как в этом случае проекция любого D_\perp перпендикулярна любому \mathbf{K}_m . Условие совместности уравнений (11.1.1) дает

$$(2\varepsilon_0 - \chi_0)(2\varepsilon_h - \chi_0) = \chi_h \chi_{\bar{h}}. \quad (11.1.2)$$

Для D_\parallel , лежащего в плоскости распространения лучей \mathbf{K}_0 и \mathbf{K}_h (рис. 89), $(D_{h\parallel})_0 = D_{h\parallel} \cos 2\vartheta$ и $(D_{0\parallel})_h = D_{0\parallel} \cos 2\vartheta$. Тогда уравнения (10.1.10) для этого случая будут

$$2\varepsilon_0 D_{0\parallel} = \chi_0 D_{0\parallel} + \chi_{\bar{h}} D_{h\parallel} \cos 2\vartheta, \quad (11.1.3)$$

$$2\varepsilon_h D_{h\parallel} = \chi_h D_{0\parallel} \cos 2\vartheta + \chi_0 D_{h\parallel},$$

откуда

$$(2\varepsilon_0 - \chi_0)(2\varepsilon_h - \chi_0) = \cos^2 2\vartheta \chi_h \chi_{\bar{h}} \quad (11.1.4)$$

или совместно

$$(2\varepsilon_0 - \chi_0)(2\varepsilon_h - \chi_0) = C^2 \chi_h \chi_{\bar{h}}, \quad (11.1.5)$$

где $C = \cos 2\vartheta$ для параллельной и $C = 1$ для перпендикулярной поляризации.

Для нахождения уравнения дисперсионной поверхности можно было бы выразить ε_h через ε_0 , задавшись каким-либо направ-

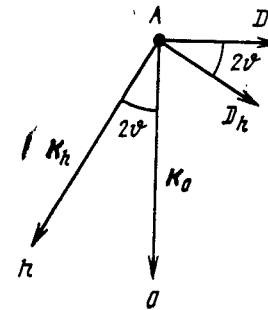


Рис. 89. Построение, поясняющее вывод уравнений (11.1.3)

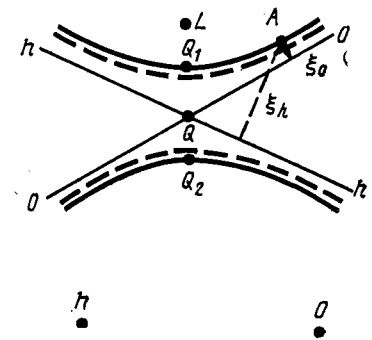


Рис. 90. Построение дисперсионной поверхности в двухволновом случае; масштаб рисунка очень сильно искажен; точки 0 и h , как и в следующих аналогичных рисунках, практически можно считать удаленными в бесконечность

лением вектора \mathbf{K}_0 , и тогда получили бы ε_0 (т. е. $K_0 = K(1+\varepsilon_0)$) в функции направляющих косинусов вектора \mathbf{K}_0 . Однако удобнее получить тот же результат несколько иначе. Проведем (рис. 90) из точек 0 и h обратной решетки участки окружности радиусом K (K — волновой вектор в пустоте). Точку их пересечения назовем точкой Лауэ L . Эта точка — центр распространения в кинемати-

ческой теории Лауэ. Затем построим точку пересечения сфер (вокруг точек 0 и h) с радиусом

$$K'_0 = K(1 + \varepsilon'_0) = K\left(1 + \frac{\chi_0}{2}\right),$$

т. е. радиусом, которым обладал бы вектор K_0 в одноволновом случае, или, по кинематической теории Лауэ, в которой учтено отличие показателя преломления рентгеновских лучей от единицы. Точку пересечения этих сфер обозначим Q . Расстояние $LQ \ll hQ$, так что масштаб на рисунке сильно искажен. Практически точки 0 и h можно считать удаленными в бесконечность. Участки окружностей, пересечением которых получается точка Q , можно аппроксимировать в виде прямых (00 и hh), перпендикулярных линиям hQ и $0Q$.

Допустим, что центр распространения, удовлетворяющий уравнению (11.1.4), лежит в точке A . Тогда

$$AO = K(1 + \varepsilon_0), \quad Ah = K(1 + \varepsilon_h).$$

Введем переменные ξ_0 и ξ_h , которые определим следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \xi_0 &= K_0 - K'_0 = K(1 + \varepsilon_0) - K\left(1 + \frac{\chi_0}{2}\right) = \frac{K}{2}(2\varepsilon_0 - \chi_0), \\ \xi_h &= K_h - K'_0 = K(1 + \varepsilon_h) - K\left(1 + \frac{\chi_0}{2}\right) = \frac{K}{2}(2\varepsilon_h - \chi_0). \end{aligned} \right\} \quad (11.1.6)$$

Откуда, используя (11.1.4), получим

$$\xi_0 \xi_h = \frac{K^2}{4}(2\varepsilon_0 - \chi_0)(2\varepsilon_h - \chi_0) = \frac{K^2}{4}C^2 \chi_0 \chi_h. \quad (11.1.7)$$

Из определения величин ξ_0 и ξ_h видно, что они представляют собой перпендикуляры, опущенные из центра распространения A на сплошные прямые 00 и hh . В этом случае (11.1.7) есть уравнение гиперболы относительно асимптот 00 и hh . Полагая $C=1$ и $\cos 2\theta$, получаем по две ветви гипербол для каждого состояния поляризации. Одна пара ветвей изображена на рис. 90 сплошными линиями ($C=1$), а другая — пунктиром ($C=\cos 2\theta$). Эти гиперболы и есть линии, на которых может располагаться центр распространения в плоскости чертежа, т. е. сечения поверхностей дисперсии.

При вращении обратной решетки вокруг направления Oh до тех пор, пока к сфере распространения не приблизится еще один узел обратной решетки, системы уравнений (11.1.3) не меняются, и, следовательно, дисперсионная поверхность представляет собой участки гиперболоидов вращения вокруг оси Oh . Любая точка на этих участках гиперболоидов может служить центром распространения. Векторы AO и Ah , направленные от этой точки к точкам 0 и h , соответственно равны K_0 и K_h , т. е. дают направление и длину распространяющейся волны. Разным центрам распространения будут соответствовать несколько разные направления распространения и разные λ , т. е. разные показатели преломле-

ния. Какой из центров распространения фактически работает, определяется граничными условиями каждой задачи. Пока рассматривается бесконечное кристаллическое пространство, все они равноправны.

§ 2. Положение центров распространения. Ограниченный кристалл

В неограниченном кристаллическом пространстве любая точка поверхности дисперсии может являться центром распространения. Однако в случае ограниченного кристалла, на который извне падает плоская волна с волновым вектором K , фактически осуществляются только по два центра распространения для каж-

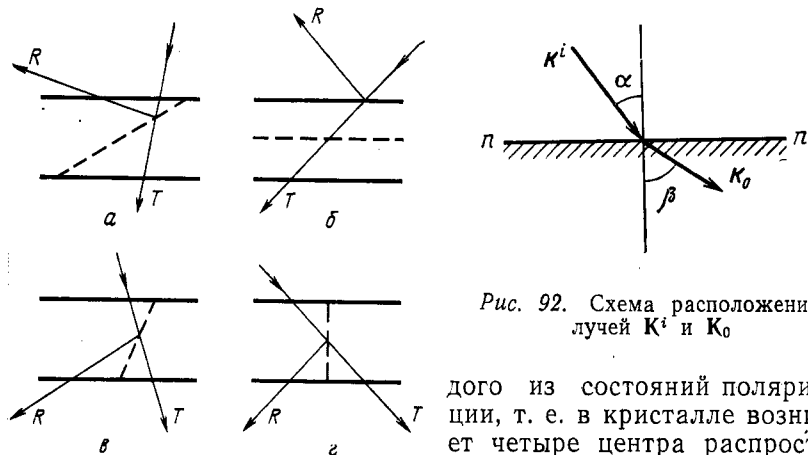


Рис. 91. Схема взаимного расположения поверхности кристалла и отраженного луча; R — отраженный пучок; T — прошедший. Случай Брэгга: а — асимметричный; б — симметричный. Случай Лауэ: в — асимметричный; г — симметричный. Штриховая линия указывает направление отражающей плоскости

дай Брэгга, в — общий случай Лауэ, г — симметричный случай Лауэ. Пунктиром изображено направление отражающих плоскостей, T обозначает направление прошедшего, а R — направление отраженного пучков. Из рисунка видно, что случай Брэгга соответствует тому, что отраженный луч выходит через верхнюю (входную) поверхность кристалла. Случай Лауэ соответствует тому, что луч выходит из кристалла через противоположную входной грань кристалла.

Рассмотрим более подробно случай Лауэ. Закон преломления на границе эквивалентен условию $K'_i = K_{oi}$. Здесь K^i — вол-

Рис. 92. Схема расположения лучей K^i и K_0

ного из состояний поляризации, т. е. в кристалле возникает четыре центра распространения и восемь распространяющихся волн с разными волновыми векторами.

Прежде всего, рассмотрим два возможных случая отражения рентгеновских лучей: случай Брэгга и случай Лауэ (рис. 91): а — общий случай Брэгга, б — симметричный слу-

Для того чтобы соблюдалось равенство $K_{0t} = K_t^i$ при $|K_0| \neq |K^i|$, необходимо, чтобы центр распространения лежал на

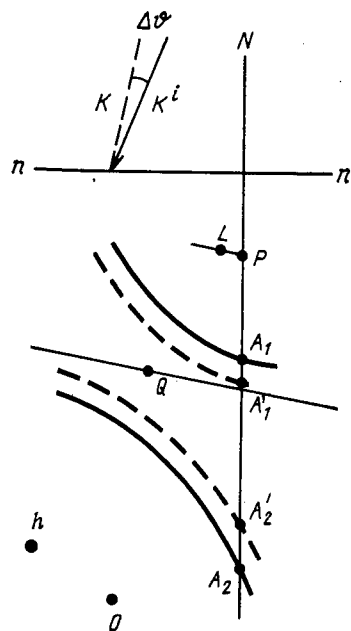


Рис. 93. Построение положения центров распространения

В оптике длина волны гораздо больше, чем расстояние между атомами, а поэтому на коэффициенте преломления может сказываться лишь анизотропия макроскопических свойств, т. е. то, что диэлектрическая проницаемость ϵ есть тензор. В случае рентгеновского диапазона существенна структура расположения атомов в кристалле, т. е. его периодичность (макроскопической анизотропией в динамической теории пренебрегают и считают, что диэлектрическая проницаемость ϵ есть скаляр).

$$\frac{D_h}{D_0} = \frac{2\varepsilon_0 - \chi_0}{C\chi_h} = \frac{C\chi_h}{2\varepsilon_h - \chi_0}. \quad (11.3.1)$$

Если кристалл непоглощающий или centrosymmetricный модули $|\chi_h|$ и $|\chi_{\bar{h}}|$ равны и

$$\left| \frac{D_h}{D_0} \right| = \left| \frac{2\varepsilon_0 - \chi_0}{2\varepsilon_h - \chi_0} \right|^{1/2} = \left| \frac{\xi_0}{\xi_h} \right|^{1/2}, \quad (11.3.2)$$

т. е. для заданного центра распространения можно найти значения отношения $\left| \frac{D_h}{D_0} \right|$, измерив на чертеже (рис. 90) величины ξ_0 и ξ_h . В случае поглощающего кристалла ξ_0 и ξ_h , очевидно, комплексные величины, но так как $\chi_i \ll \chi_r$, то рис. 90 правильно отражает получившийся результат. Если в поглощающем кристалле нет центра симметрии, то в уравнение (11.3.2) войдет отношение $\sqrt{\chi_h/\chi_{\bar{h}}}$.

Из (11.3.2) можно D_h/D_0 записать в виде

$$\frac{D_h}{D_0} = \frac{2\xi_0}{K\chi_{\bar{h}}} = \frac{2\xi_0\chi_h}{K(\chi_h\chi_{\bar{h}})}. \quad (11.3.3)$$

Это соотношение определяет разность фаз между D_h и D_0 . Сдвиг фазы между D_h и D_0 определяется соотношением между действительной и мнимой частями χ_h , знаком $C = \cos 2\theta$ и знаками ξ_0 и χ_h^* . При перемещении центра распространения по одной ветви кривой дисперсии знак ξ_0 не меняется и значения χ_h и $\chi_{\bar{h}}$ остаются постоянными, поэтому сдвиг фазы между D_h и D_0 постоянен. Однако при переходе с одной ветви поверхности дисперсии на вторую ξ_0 меняет свой знак, и, следовательно, если в излучении, исходящем от центра распространения, лежащего на одной ветви поверхности дисперсии, D_h и D_0 практически совпадают по фазе, то для центра, лежащего на второй ветви, они отличаются на π , т. е. имеют обратные знаки.

Рассмотрим соотношение (11.3.2) более подробно. На рис. 90 Q_1 и Q_2 — точки, лежащие на биссектрисе угла между прямыми 00 и hh . Если центр распространения A попадает в точку Q_1 (или Q_2), то $|\xi_0| = |\xi_h|$ и амплитуды волн $|D_h| = |D_0|$. По мере удаления центра распространения в сторону от точки Q_2 (Q_1) соотношение интенсивностей меняется, так как при перемещении A вправо от точки Q_1 (верхняя ветвь дисперсионной кривой) ξ_0 убывает, а ξ_h растет, т. е. отношение $\left| \frac{D_h}{D_0} \right|$ убывает. При

перемещении точки A влево от точки Q_1 это отношение, наоборот, возрастает. Для точек центров распространения, лежащих на нижней ветви дисперсионной кривой, картина обратная: $\left| \frac{D_h}{D_0} \right|$

возрастает при перемещении центра вправо от точки Q_2 и убывает при перемещении влево.

* Знак χ_h всегда противоположен звуку F_h (см. (10.1.6)).

§ 4. Амплитуды волн, распространяющихся в кристалле

а. Симметричный случай Лауэ. Вычислим значения D_h и D_0 в симметричном случае Лауэ. Расположение дисперсионных поверхностей для одного состояния поляризации относительно следа nn поверхности кристалла изображено на рис. 94. След отражающей плоскости проходит через точки L , Q_2 , Q , Q_1 и перпендикулярен поверхности кристалла. Если луч падает на отражающую плоскость точно под углом Брэгга, центры распространения будут лежать в точках Q_1 и Q_2 . Если $\theta > \theta_B$, центры распространения A_1 и A_2 перемещаются влево от линии Q_1Q , если $\theta < \theta_B$, то вправо.

Обозначим

$$\frac{D_{h1}}{D_{01}} = \left| \frac{\xi_{01}}{\xi_{h1}} \right|^{1/2} = x_1, \quad (11.4.1)$$

$$\frac{D_{h2}}{D_{02}} = \left| \frac{\xi_{02}}{\xi_{h2}} \right|^{1/2} = x_2 \quad (11.4.2)$$

(см. (11.3.2)).

Из сказанного ясно, что $|x_1|$ растет с ростом θ , а $|x_2|$ убывает с ростом θ . Из (11.3.2) видно, что знаки x_1 и x_2 всегда противоположны.

Теперь рассмотрим условия на границе для вектора индукции $D[5]$. Граничные условия для E и D дают $E_{t1} = E_{t2}$, $D_{N1} = D_{N2}$, а так как D мало отличается от E , эти условия можно записать в виде * $D_1 = D_2$. Тогда условия на границе запишутся как равенство индукции падающей на кристалл волны (с учетом фазы на поверхности кристалла) сумме индукций прошедших и рассеянных волн

$$D^i e^{-2\pi i(K^i \cdot r_s)} = \sum_j D_{0j} e^{-2\pi i(K_{0j} \cdot r_s)} + \sum_j D_{hj} e^{-2\pi i(K_{hj} \cdot r_s)}, \quad (11.4.3)$$

где r_s определяет координаты поверхности кристалла, D^i — амплитуда падающей волны. Обозначим **

$$K_t^i = K_{01t} = K_{02t} = K_{0t} \text{ и } K_{h1t} = K_{h2t} = K_{ht}. \quad (11.4.3a)$$

* Здесь значки 1 и 2 указывают, что вектор напряженности (индукции) взят в средах 1 и 2.

** По-прежнему K_i означает проекцию вектора K на поверхность кристалла.

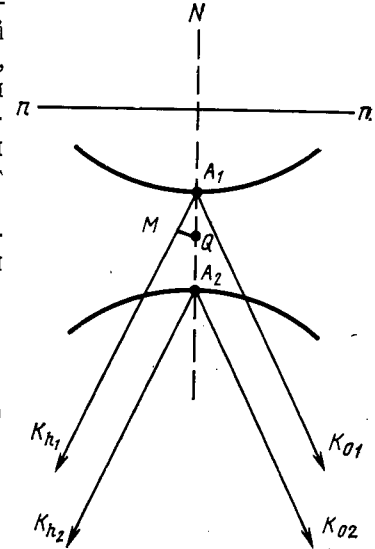


Рис. 94. Расположение дисперсионных поверхностей и центров распространения в симметричном случае Лауэ

Эти равенства следуют из закона преломления (см. рис. 93). Тогда (11.4.3) можно переписать в виде

$$D^i e^{-2\pi i(K_{0i}, r_s)} = \sum_j D_{0j} e^{-2\pi i(K_{0j}, r_s)} + \sum_j D_{hj} e^{-2\pi i(K_{hj}, r_s)}. \quad (11.4.4)$$

Уравнение (11.4.4) распадается на два. Действительно, умножая его на $e^{2\pi i(K_{0i}, r_s)}$ или на $e^{2\pi i(K_{hj}, r_s)}$ и интегрируя, сразу получим

$$D^i = D_{01} + D_{02}, \quad (11.4.5a)$$

$$0 = D_{h1} + D_{h2}, \quad (11.4.5b)$$

откуда $D_{h1} = -D_{h2}$, что и следовало ожидать, так как фаза их отличается на π . Или, вводя x_1 и x_2 , получим

$$D_{01}x_1 + D_{02}x_2 = 0. \quad (11.4.6)$$

Из уравнений (11.4.5) и (11.4.6) далее получим

$$D_{01} \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) = D^i, \quad D_{02} \left(1 - \frac{x_2}{x_1}\right) = D^i.$$

Составим табл. XII (если $\chi_h > 0$ и $a > 0$, то $x_1 > 0$, $x_2 < 0$; если $\chi_h < 0$, знаки x_1 и x_2 и соответственно D_{h1} и D_{h2} меняются на обратные).

Таблица XII

Выражения для амплитуды D_{jk}	$\vartheta = \vartheta_B$	$\vartheta > \vartheta_B$	$\vartheta < \vartheta_B$	$v^* \sim \vartheta - \vartheta_B$
$D_{01} = \frac{x_2}{x_2 - x_1} D^i$	$\frac{D^i}{2}$	0	D^i	$\frac{1}{1 + e^{2v}} D^i$
$D_{02} = \frac{x_1}{x_1 - x_2} D^i$	$\frac{D^i}{2}$	D^i	0	$\frac{1}{1 + e^{-2v}} D^i$
$D_{h1} = \frac{x_1 x_2}{x_2 - x_1} D^i = x_1 D_{01}$	$\frac{D^i}{2}$	0	0	$\frac{+1}{e^v + e^{-v}} D^i$
$D_{h2} = \frac{x_1 x_2}{x_1 - x_2} D^i = x_2 D_{02}$	$-\frac{D^i}{2}$	0	0	$\frac{-1}{e^v + e^{-v}} D^i$

Полученный результат изображен графически (рис. 95). Вся область углов занимает около тридцати угловых секунд. Если угол падения ϑ совпадает с углом брэгговского отражения ϑ_B или отличается от него мало (порядка десятка секунд), работают оба центра распространения и распространяется четыре волны одного состояния поляризации. Когда угол ϑ уходит из области отражения, вместе с исчезновением рассеянных волн K_{h1} и K_{h2} исчезает и одна из волн K_{01} или K_{02} и в кристалле распространяется только одна волна.

* Значение v будет разъяснено ниже.

Величины волновых векторов K_{01} и K_{02} прошедшей волны в области брэгговского отражения также изменяются, что означает изменение показателя преломления в этой области углов падения. Это легче себе представить, если провести некоторую аналогию из обычной оптики. На рис. 96 изображен ход показателя преломления вблизи и в самой области полосы поглощения. По оси ординат отложен показатель преломления, по оси абсцисс — часто-

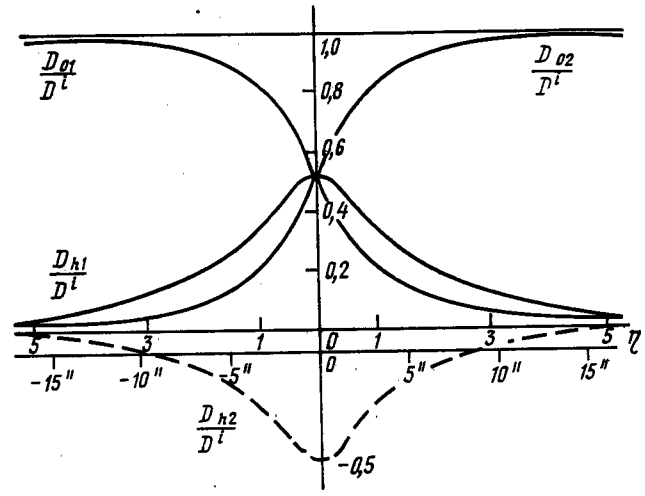


Рис. 95. Отношение амплитуд прошедших (D_{01} , D_{02}) и отраженных (D_{h1} , D_{h2}) волн к амплитуде падающей волны (D^i) в зависимости от величины отклонения угла падения ϑ от угла брэгговского отражения при $\chi_h > 0$, т. е. $x_1 > 0$ и $x_2 < 0$

та падающего света. В области, где частота падающего света ω совпадает с собственной частотой среды ω_0 , наблюдается поглощение (кривая поглощения изображена пунктиром). При приближении к этой области показатель преломления сначала растет, внутри области резко падает ниже среднего значения и затем снова приближается к исходному значению, но уже снизу.

На рис. 97 схематически изображен показатель преломления рентгеновского прошедшего луча в функции изменения угла отклонения $\Delta\vartheta$ от угла Брэгга. Если приближаться к углу Брэгга со стороны меньших углов, то сначала существует лишь луч K_{01} . Вдали от угла Брэгга (несколько десятков секунд) он имеет коэффициент преломления, равный $1 + \chi_0/2$, а поверхность дисперсии почти совпадает со сферой, описанной вокруг точки O радиусом OQ (см. рис. 90). По мере приближения ϑ к ϑ_B K_{01} растет, а следовательно, растет и n , но интенсивность этой волны падает. При $\vartheta = \vartheta_B$ ($\Delta\vartheta = 0$) интенсивность составляет уже $1/4$ от интенсивности падающего света, а дальше она быстро уменьшает-

ся до нуля. Поэтому этот участок кривой показан пунктиром. Волна K_{02} , наоборот, лишь появляется при приближении к углу Брэгга. Причем сначала ее показатель преломления меньше, чем

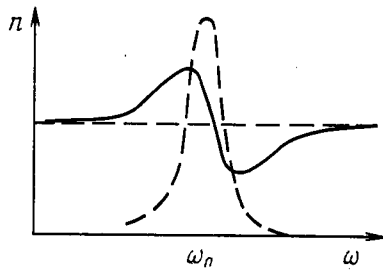


Рис. 96. Зависимость показателя преломления n (сплошная линия) и коэффициента поглощения (пунктир) от частоты падающего света

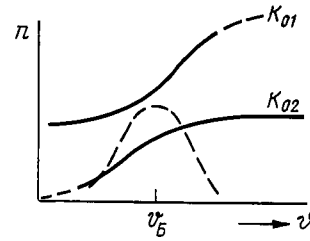


Рис. 97. Зависимость показателя преломления n (сплошная линия) и интенсивности отражения (пунктир) от угла ψ

$1 + \chi_0/2$, а затем постепенно приближается к этому значению. Область резкого изменения показателя преломления соответствует области появления рассеянной волны (интенсивность рассеянной волны изображена на рисунке пунктиром). В оптике аномалия в преломлении возникает, когда часть энергии падающей волны

отнимается поглощением. В рассматриваемом случае часть энергии отнимается за счет рассеяния.

Как показывает табл. XII, в симметричном случае Лауэ интенсивность падающего точно под углом θ_B излучения делится поровну между прошедшим и рассеянным излучением. При отклонении угла падения от угла Брэгга интенсивность рассеянного излучения быстро падает и вся энергия, распространяющаяся в кристалле, сосредоточивается в прошедшем пучке.

6. Асимметричный случай Лауэ. Мы рассмотрели подробно условия возникновения D_{h1} и D_{h2} , когда кри-

сталл вырезан так, что отражающая плоскость перпендикулярна к поверхности образца. Однако осуществить это на опыте с требуемой точностью (порядка секунды) пока невозможно. Кристаллы Si и Ge вырезают обычно из слитка, ориентируя их методом Лауэ; и при резке и дальнейшей шлифовке поверхности вполне возможны ошибки в ориентировке до 5 мин. Поэтому общим случаем явля-

ется случай косого положения плоскости отражения относительно поверхности образца.

Рассмотрим этот случай несколько подробнее. Предварительно введем некоторые обозначения. На рис. 98 пунктиром (j) обозначим след отражающей плоскости, φ — угол между отражающей плоскостью и поверхностью образца. Угол падения

$$\psi_B = \frac{\pi}{2} - \theta_B - \varphi,$$

$$\cos \psi_B = \sin(\theta_B + \varphi) = \gamma_0.$$

Угол преломления для отраженного луча (угол между нормалью N к поверхности кристалла nn и рассеянным лучом K_h) обозначим ψ_h

$$\psi_h = \left(\frac{\pi}{2} - \varphi + \theta_B \right), \text{ откуда } \cos \psi_h = \sin(\varphi - \theta_B),$$

где θ_B — точное значение угла Брэгга. Обозначим $\cos \psi_h = \gamma_h$. Так как $\varphi \leq \pi/2$ и $\theta_B \leq \pi/2$, $\gamma_0 > 0$. Если $\theta_B < \varphi$, $\gamma_h > 0$ (случай Лауэ). Если $\theta_B > \varphi$, $\gamma_h < 0$ (случай Брэгга). Итак, $\gamma_h/\gamma_0 > 0$ — случай Лауэ; $\gamma_h/\gamma_0 < 0$ — случай Брэгга.

Для симметричного случая Лауэ $\gamma_h/\gamma_0 = 1$, а для симметричного случая Брэгга $\gamma_h/\gamma_0 = -1$.

При определении углов ψ_h и ψ_B мы не учитываем отклонения угла θ_B от их значений в кинематической теории, так как эти отклонения весьма малы и фактически не сказываются на значении $\cos \psi_h$.

При вычислении амплитуды рассеяния в функции отклонения угла θ от точного значения угла Брэгга, трудность возникает в результате того, что мы не знаем точного значения угла φ между поверхностью кристалла и отражающей плоскостью (ошибка в экспериментальном определении значений φ больше, чем вся угловая область отражения), поэтому при построении кривых $D_h(\theta)$ и $D_0(\theta)$ фактически нельзя точно сопоставить экспериментальные кривые с теоретическими. Очевидно, удобнее за начало отсчета на кривой $D_h(\theta)$ использовать значение угла θ , соответствующее максимуму этой кривой. Такой точкой, как показывает расчет, является точка P_q (см. рис. 99), лежащая на нормали к поверхности кристалла, проходящей через точку Q .

Луч, падающий на кристалл точно под углом Брэгга, имеет в пустоте волновой вектор $K = L0$ (см. рис. 99). Луч, падающий под любым другим углом, будет иметь начало на дуге окружности радиуса OL , описанной вокруг точки O и проходящей через точку L (эта дуга изображена прямой линией). Направление падения, соответствующее выбранному нами началу отсчета, параллельно вектору P_q0 . Если фактически угол падения таков, что начало вектора K лежит в точке P , то отклонение угла падения $\Delta\psi_q$ от направления, дающего максимум на кривой интенсив-

ности рассеяния, равно углу $\angle P_q O P$. Легко подсчитать этот угол, помня, что угол $\angle P_q O P$ мал и дугу окружности можно заменить хордой. Тогда

$$\Delta\psi_q = \frac{P_q P}{K} = \frac{P_q L}{K} + \frac{LP}{K} = \frac{P_q L}{K} + \Delta\psi_B,$$

где $\Delta\psi_B = \vartheta_B - \vartheta = -\Delta\vartheta$ равно углу отклонения ϑ от точного значения ϑ_B .

Проведем линию LF , перпендикулярную нормали к поверхности кристалла (см. рис. 100). Тогда угол $\angle P_q L F = \psi_B$, так как линия $P_q L$ перпендикулярна $L O$, т. е. направлению луча, падаю-

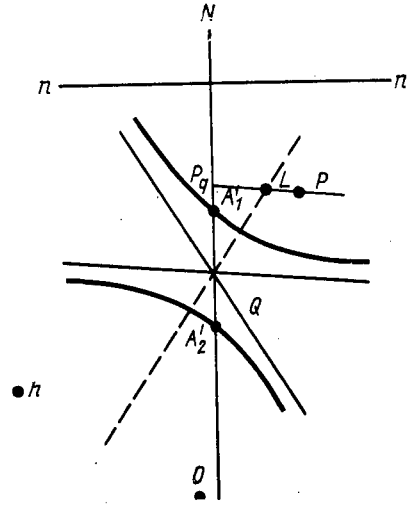


Рис. 99. Положение центров распространения A_1 и A_2 , дающих центр кривых распределения интенсивности в функции угла ϑ в асимметричном случае Лауэ

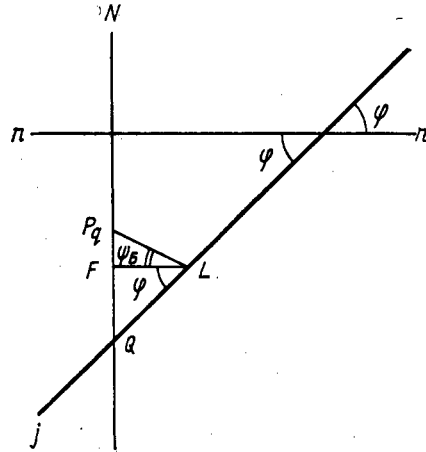


Рис. 100.
К выводу соотношения (11.4.7)

щего на кристалл точно под брэгговским углом. Отсюда следует, что $P_q L = \frac{FL}{\cos \psi_B} = LQ \frac{\cos \varphi}{\gamma_0}$. Расстояния $L O$ и $Q O$ (см. рис. 99) можно считать параллельными (ввиду удаленности точки O), разность их равна

$$-\frac{1}{2} \chi_0 K \text{ (см. § 1, гл. 11). Тогда } LQ = -\frac{1}{2} \chi_0 \frac{K}{\cos \vartheta_B}.$$

Окончательно,

$$\Delta\psi_q = \Delta\psi_B - \frac{1}{2} \chi_0 \frac{\cos \varphi}{\gamma_0 \cos \vartheta_B}.$$

Следует помнить, что χ_0 отрицательно.

Далее, так как

$$1 - \frac{\gamma_h}{\gamma_0} = \frac{1}{\gamma_0} [\sin(\varphi + \vartheta) - \sin(\varphi - \vartheta)] = \frac{2}{\gamma_0} \cos \varphi \sin \vartheta_B,$$

получим

$$\begin{aligned} \Delta\psi_q &= \Delta\psi_B - \frac{\chi_0}{2 \sin 2\vartheta_B} \left[1 - \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \right] = \\ &= \frac{1}{\sin 2\vartheta_B} \left[\alpha_h - \frac{\chi_0}{2} \left(1 - \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \right) \right] = -\frac{\beta}{\sin 2\vartheta_B}, \end{aligned} \quad (11.4.7)$$

где

$$-\alpha_h = \Delta\psi_B \sin 2\vartheta_B = \frac{LP \sin 2\vartheta_B}{k} = -\Delta\vartheta \sin 2\vartheta_B,$$

а

$$\beta = \sin 2\vartheta (\Delta\vartheta - \Delta\vartheta_q),$$

где $\Delta\vartheta_q$ — отклонение луча от угла ϑ_B , если он падает по направлению $P_q O$. В симметричном случае Лауэ $\gamma_h/\gamma_0 = 1$ и второй член пропадает. Дифрагированные волны достигают максимальной интенсивности при $\beta = 0$.

Теперь надо найти аналитическую зависимость между D_h и β . Для этого надо выразить ξ_0 и ξ_h через $\Delta\vartheta$. Это можно сделать следующим образом. Обозначим вектор $PA = Kg n$ (рис. 101). Здесь n — единичный вектор нормали к поверхности кристалла. Величина g носит название аккомодации. Пусть A — один из центров распространения $PO = K$, $AO = K_0$, $Ah = K_h$.

Опустим перпендикуляры из точек L и A на линию Ph и из точки A на линию PO . Получим точки M , D и E . Тогда $EO = AO = K_0$ и, следовательно, $K - K_0 = Kg \cos \psi_B = Kg \gamma_0$. Откуда

$$\xi_0 = K_0 - K \left(1 + \frac{\chi_0}{2} \right) = -Kg \gamma_0 - K \frac{\chi_0}{2}. \quad (11.4.8)$$

С другой стороны, $Ph = hM + MP = K + LP \sin 2\vartheta$. Так как $Mh = K$, то

$$hD = K_h = Ph - Kg \cos \psi_h.$$

Откуда

$$K_h = K + LP \sin 2\vartheta - Kg \gamma_h = K - K \Delta\vartheta \sin 2\vartheta - Kg \gamma_h,$$

и

$$\xi_h = K_h - K \left(1 - \frac{\chi_0}{2} \right) = -Kg \gamma_h - K \Delta\vartheta \sin 2\vartheta - K \frac{\chi_0}{2}. \quad (11.4.9)$$

Тогда

$$\frac{\xi_0}{\gamma_0} - \frac{\xi_h}{\gamma_h} = \frac{1}{\gamma_h} \left[K \Delta\vartheta \sin 2\vartheta + K \frac{\chi_0}{2} \left(1 - \frac{\gamma_h}{\gamma_0} \right) \right].$$

Подставляя ξ_h из уравнения гиперболы (11.1.7), получим квадратное уравнение для ξ_0 в функции $\Delta\theta$, дающее для него два решения, соответствующие двум центрам распространения, для одной и той же поляризации.

Определив ξ_0 и ξ_h , найдем, отношение амплитуд x_1 и x_2 из (11.4.1) и (11.3.2).

Для ξ_h и ξ_0 получим

$$\xi_0 = \frac{|C|}{2} K \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} \left\{ \eta \pm \sqrt{\eta^2 + \frac{|\gamma_h|}{\gamma_h}} \right\} \frac{|\gamma_h|}{\gamma_h}, \quad (11.4.10)$$

$$\xi_h = \frac{|C|}{2} K \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}} \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}} \left\{ \eta \pm \sqrt{\eta^2 + \frac{|\gamma_h|}{\gamma_h}} \right\}^{-1} \frac{\gamma_h}{|\gamma_h|}.$$

где

$$\eta = \frac{\beta}{|C| \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}}} \frac{1}{\sqrt{|\gamma_h|/\gamma_0}}. \quad (11.4.11)$$

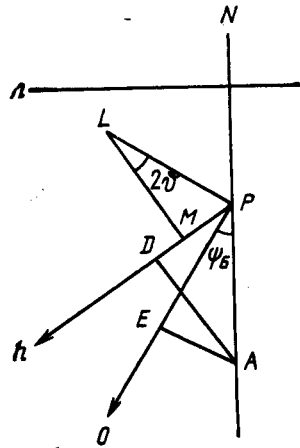


Рис. 101.
К выводу соотношений
(11.4.8) и (11.4.9)

Верхний знак в скобке соответствует первой ветви дисперсионной поверхности (более близкой к точке Лауэ), часто называемой α -ветвью, а нижний — второй, так называемой β -ветви. В случае Лауэ $|\gamma_h|/\gamma_h = 1$; $\gamma_h > 0$. Обозначим $\eta = \text{Sh } v$; $(\eta^2 + 1)^{1/2} = \text{ch } v$. Откуда

$$(\eta^2 + 1)^{1/2} + \eta = e^v; \quad [(\eta^2 + 1)^{1/2} + \eta]^{-1} = e^{-v}.$$

Тогда уравнение (11.4.10) можно переписать в виде

$$\xi_h = \pm B \sqrt{\frac{|\gamma_h|}{\gamma_0}} e^{\mp v}; \quad \xi_0 = \pm B \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} e^{\pm v}$$

и для поглощающего нецентросимметричного кристалла (с учетом уравнения (11.3.1)) получим

$$x_{1,2} = \frac{C}{|C|} \sqrt{\frac{\gamma_0}{|\gamma_h|}} \sqrt{\frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}}} \{ \pm \eta \pm \sqrt{\eta^2 + 1} \}^{\pm 1},$$

или

$$x_1 = B_1 e^v \text{ и } x_2 = -B_1 e^{-v}, \quad (11.4.12)$$

где

$$B_1 = \frac{C}{|C|} \left| \frac{\gamma_0}{|\gamma_h|} \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}} \right|^{1/2}.$$

Пользуясь табл. XII, можно теперь вычислить вид кривых на рис. 95. В последнем столбце приведены выражения для D_{h1} , D_{h2} , D_{01} , D_{02} в функции v для симметричного случая $C > 0$ и при $\chi_h = \chi_{\bar{h}}$. Тогда B_1 равно единице.

Наше решение справедливо и для случая отражения по Брэггу. Разница с предыдущим случаем заключается только в том, что в случае Брэгга $\gamma_h/|\gamma_h| = -1$ и, следовательно, под корнем

$\sqrt{\eta^2 + \frac{\gamma_h}{|\gamma_h|}}$ появится $\sqrt{\eta^2 - 1}$. При значениях η , лежащих в пределах $-1 < \eta < +1$, действительных значений η уже не получается, и отсутствуют действительные значения $x_{1,2}$, так как отсутствуют действительные значения ξ_0 и ξ_h . Это хорошо иллюстрируется рис. 102, на котором приведено расположение дисперсионных поверхностей относительно поверхности кристалла в симметричном случае Брэгга.

Пусть направление падающего пучка задается некоторым вектором \mathbf{PO} , тогда возникают два центра распространения A_1 и A_2 на одной и той же ветви гиперболы. Дальнейший анализ, который мы здесь приводить не будем, показывает, что фактически работает лишь один из этих центров. При возрастании угла θ точки A_1 и A_2 сближаются, при этом растет интенсивность рассеянной волны и падает интенсивность прошедшей волны. Однако при дальнейшем возрастании угла θ нормаль к поверхности, проходящая через точку P , попадает в область между точками Q_2 и Q_1 и перестает пересекать поверхности дисперсии. Это значит, что лучи внутри кристалла не распространяются, т. е. наступает полное отражение. При дальнейшем перемещении точки P нормаль достигает точки Q_1 и снова появляются два центра, из которых работает лишь один.

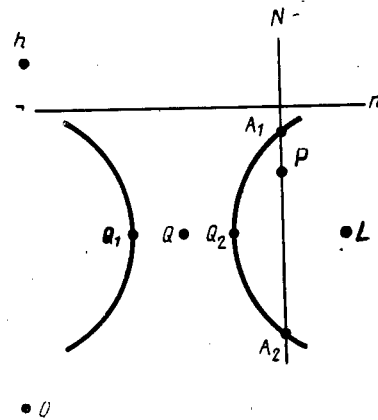


Рис. 102. Расположение дисперсионных поверхностей относительно входной поверхности кристалла в симметричном случае Брэгга

Подсчет зависимости распределения интенсивности (D_h^2) в функции угла падения θ дает полное совпадение с формулой Дарвина, а при учете поглощения в кристалле конечной толщины удается получить и поправки на экстинкцию.

§ 5. Учет поглощения

а. Волновой вектор при учете поглощения [7]. Напомним, что $\chi = \varepsilon - 1$. Тогда показатель преломления

$$n = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{\chi + 1}.$$

Откуда

$$|K_0| = n|K| = |K|\sqrt{1 + \chi} = |K|\left(1 + \frac{\chi}{2}\right). \quad (11.5.1)$$

Представим себе, что кристалл поглощающий. Это означает, что ε , а следовательно, и n , — комплексные величины. А в этом случае, как следует из формулы (11.5.1), и волновой вектор можно представить как комплексную величину.

Действительно, если $K_0 = (K_{0r} + iK_{0i})$, где $|K_{0i}| = \frac{\chi_i}{2}|K|$, то уравнение волны в кристалле будет иметь вид

$$E = E_0 e^{2\pi i(vt - (K_0, r))} = E_0 e^{2\pi i(vt - K_{0r}r)} e^{2\pi i(K_{0i}, r)}.$$

Так как $\chi_i < 0$, получаем ослабление амплитуды с проникновением луча внутрь кристалла.

б. Направление вектора Пойнтинга в волновом поле, создаваемом одним центром распространения. По определению вектор направления потока энергии

$$S \approx [E\mathcal{H}^*]$$

$$E_j = e^{2\pi i v t} \sum_m E_{mj} e^{-2\pi i (K_{mj}, r)},$$

где E_j — напряженность электрического поля, создаваемого центром распространения номера j , E_{mj} — амплитуда электрического вектора волны, исходящей из центра распространения j в направлении узла обратной решетки m . Суммирование ведется по всем узлам обратной решетки, лежащим вблизи сферы Эвальда. В случае двух узлов m принимает два значения: 0 и h . Соответственно, для магнитного вектора напомним

$$\mathcal{H}_j = e^{2\pi i v t} \sum_m \mathcal{H}_{mj} e^{-2\pi i (K_{mj}, r)}.$$

Учтем, что вектор $K_m = K_0 + H_m$.

* Знаками r и i , как обычно, отмечаем действительную и мнимую составляющие.

Так как H (вектор обратной решетки) — величина действительная, то, если K_m и K_0 — величины комплексные, их мнимые компоненты равны:

$$K_{mi} = K_{0i}. \quad (11.5.2)$$

Тогда легко вычислить $\langle S \rangle$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle S \rangle &= \frac{c}{8\pi} \sum_m \sum_{m'} [E_{jm} \mathcal{H}_{jm'}^*] e^{-2\pi i (K_{mj} - K_{m'}, r)} e^{2\pi i (K_{mj} + K_{m'}, r)} = \\ &= \frac{c}{8\pi} e^{4\pi i (K_{0i}, r)} \sum_m \sum_{m'} [E_{mj} \mathcal{H}_{jm'}^*] e^{-2\pi i (H_m - H_{m'}, r)}. \end{aligned}$$

Все смешанные произведения исчезают, так как при усреднении по элементарной ячейке $\int e^{2\pi i (H - H', r)} dv = 0$, если $H \neq H'$.

Поэтому, учитывая, что $E_{hj} = D_{hj}$, можно просто написать

$$\frac{1}{2} \langle S_j \rangle = \frac{c}{8\pi} e^{4\pi i (K_{0i}, r)} \sum_m [E_{mj} \mathcal{H}_{jm}^*] = \frac{c}{8\pi} e^{4\pi i (K_{0i}, r)} \sum_m S_m [D_{mj}]^2,$$

где S_m — единичный вектор в направлении K_m . В частности, для случая двух узлов на сфере Эвальда получим

$$\frac{1}{2} \langle S_j \rangle = \frac{c}{8\pi} e^{4\pi i (K_{0i}, r)} [S_0 (D_{0j})^2 + S_h (D_{hj})^2]. \quad (11.5.3)$$

В симметричном случае Лауэ при угле падения, в точности равном углу Брэгга, как легко видеть из формулы (11.5.3), поток энергии направлен вдоль отражающей плоскости j . В случае $\theta \neq \theta_B$ направление вектора Пойнтинга отклоняется от направления отражающей плоскости, но всегда совпадает с нормалью к дисперсионной поверхности в точке, совпадающей с центром распространения.

Действительно, на рис. 103, а, б изображено взаимное расположение векторов $\frac{c}{8\pi} D_h^2 S_h$ и $\frac{c}{8\pi} D_0^2 S_0$. Диагональ, построенного на них параллелограмма дает величину и направление вектора Пойнтинга $\frac{1}{2} \langle S' \rangle$. Отложим на стороне параллелограмма, равной D_0^2 , отрезок D_h^2 (точка B) и проведем прямую OB ; продолжим ее до точки C , лежащей на продолжении другой стороны параллелограмма. Линия OC делит угол между направлениями $S_0(K_0)$ и $S_h(K_h)$ пополам и образует с этими направлениями брэгговские углы θ . Угол α между вектором Пойнтинга S и линией OC дает отклонение потока энергии от направления вдоль отражающей плоскости. Очевидно, треугольник ACB — равнобедренный.

Тогда

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= \frac{AD}{OD} = \frac{(D_0^2 - D_h^2) \sin \vartheta}{(D_0^2 - D_h^2) \cos \vartheta + 2D_h^2 \cos \vartheta} = \frac{D_0^2 - D_h^2}{D_0^2 + D_h^2} \operatorname{tg} \vartheta = \\ &= \frac{1 - \xi_0/\xi_h}{1 + \xi_0/\xi_h} \operatorname{tg} \vartheta. \end{aligned}$$

С другой стороны, если ввести ортогональные оси координат: x — вдоль направления линии OH , а y — параллельно направлению отражающей плоскости (см. рис. 103, б), получим

$$\xi_h = x \cos \vartheta + y \sin \vartheta, \quad \xi_0 = x \cos \vartheta - y \sin \vartheta,$$

откуда

$$x^2 \cos^2 \vartheta - y^2 \sin^2 \vartheta = \xi_0 \xi_h = \frac{K^2}{4} C^2 \chi \chi_h,$$

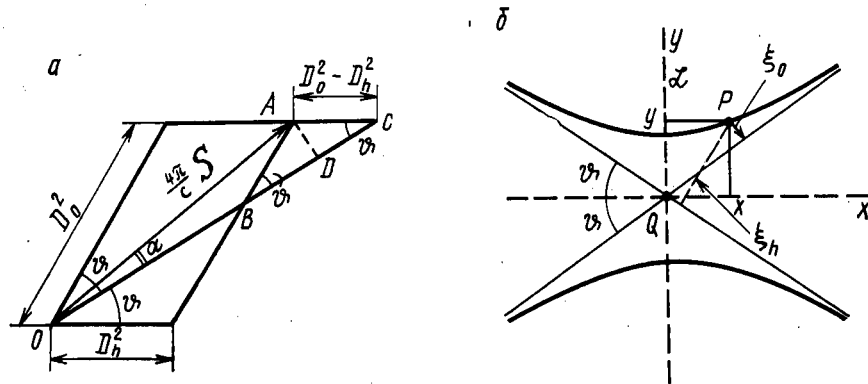


Рис. 103. Схема, поясняющая доказательство того, что вектор Пойнтинга всегда нормален к дисперсионной поверхности в центре распространения

и для угла α_1 между нормалью к поверхности дисперсии и отражающей плоскостью получим

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{dy}{dx} = \frac{y \sin^2 \vartheta}{x \cos^2 \vartheta} = \frac{\xi_h - \xi_0}{\xi_h + \xi_0} \operatorname{tg} \vartheta = \frac{1 - \xi_0/\xi_h}{1 + \xi_0/\xi_h} \operatorname{tg} \vartheta.$$

откуда $\alpha_1 = \alpha$.

в. Коэффициент поглощения в случае Лауэ в области отражения. В случае одного узла на сфере Эвальда коэффициент преломления n равен $1 + \frac{\chi_0}{2}$, а отсюда следует, что коэффициент

поглощения в этом случае равен $\frac{4\pi K \chi_{0i}}{2} = -\mu_0$, т. е.

$$\chi_{0i} = -\frac{\mu_0}{2\pi K}. \quad (11.5.4)$$

В случае двух узлов обратной решетки вблизи сферы Эвальда дело обстоит сложнее, так как коэффициент преломления зависит от направления.

Однако, как следует из уравнения (11.5.2), коэффициенты поглощения для прошедшей и рассеянной волн, принадлежащих одному центру распространения, одинаковы и их значения можно выразить через мнимую часть аккомодации g .

Действительно, как видно из рис. 101

$$K_{01} = A_1 0 = P 0 + A_1 P = K - K g n.$$

Так как K (волновой вектор в пустоте) действителен, то

$$K_{0i} = K_{hi} = -K g_i.$$

По формуле (11.4.8)

$$-K g = \frac{1}{\gamma_0} \left(\xi_0 + \frac{\chi_0 K}{2} \right). \quad (11.5.5)$$

Тогда

$$4\pi (K_{0i}, r) = 4\pi \frac{1}{\gamma_0} \left(\xi_{0i} + \frac{\chi_{0i} K}{2} \right) z = -\mu_0 \left(1 + 2 \frac{\xi_{0i}}{K \chi_{0i}} \right) \frac{z}{\gamma_0}, \quad (11.5.6)$$

где z/γ_0 — путь луча в кристалле, а ξ_{0i} — мнимая часть ξ_0 . Следовательно,

$$\mu_e = \mu_0 \left(1 + 2 \frac{\xi_{0i}}{K \chi_{0i}} \right), \quad (11.5.7)$$

где μ_e — коэффициент поглощения для данного центра распространения.

Чтобы получить μ_e , выраженное через отклонение от брэгговского угла, или, точнее, от угла падения, определяемого точкой P_q , необходимо из выражения для ξ_{0i} (см. (11.4.10)) (зная ϑ и φ), выделить его мнимую часть (при этом помнить, что η — величина комплексная) и подставить в формулу (11.5.7). Однако уже из выражения (11.5.7) видно, что μ_e существенно различно для центров распространения, лежащих на двух ветвях дисперсионной поверхности.

Если $\xi_{0i} < 0$, то $\mu_e > \mu_0$, если $\xi_{0i} > 0$, то наоборот $\mu_e < \mu_0$, так как χ_{0i} всегда отрицательно. Кроме того, сам коэффициент поглощения существенно зависит от величины ξ_{0i} . Для симметричного случая Лауэ и $\vartheta = \vartheta_b$, если знаки ξ_{0r} и ξ_{0i} совпадают, ξ_0 легко вычисляется из формулы (11.1.7), так как $\xi_0 = \xi_h$. Тогда

$$\xi_0 = \pm \frac{K |C|}{2} |\chi_h|$$

и для centrosимметричного кристалла*

$$\xi_{0i} = \pm \frac{K |C|}{2} |\chi_{hi}|, \quad \text{а} \quad \mu_e = \left(1 \mp |C| \frac{|\chi_{hi}|}{|\chi_{0i}|} \right) \mu_0, \quad (11.5.8)$$

* Для несимметричного случая выражение для μ_e см [6, 8].

где верхний знак соответствует α -ветви, а нижний — β -ветви. Не производя всех выкладок для более общего случая $\theta \neq \theta_B$, приведем окончательное выражение для однокомпонентного centrosимметричного кристалла в симметричном случае Лауэ:

$$\mu_e = \mu_0 \left(1 \mp \left| \frac{\chi_{th}}{\chi_{to}} \right| \frac{|C|}{\sqrt{1+\eta^2}} \right), \quad (11.5.9)$$

где знаки \mp соответствуют двум ветвям (верхней и нижней) дисперсионной поверхности. Из уравнения (11.5.9) сразу видно, что волны от одного из центров распространения поглощаются сильнее, а другие слабее, чем в одноволновом случае.

Разница в коэффициентах поглощения для волн, исходящих из двух центров распространения, зависит от поляризации D . Для D_{\parallel} эта разница меньше, чем для D_{\perp} , вследствие того, что в первом случае $|C| < 1$. Для волн, для которых $C=1$ и знак внутри скобки отрицателен, при брэгговском угле падения ($\eta_r=0$) коэффициент поглощения падает очень сильно, так как в этом случае

$$\mu_e = \mu_0 \left(1 - \frac{|\chi_{th}|}{|\chi_{to}|} \right), \quad (11.5.8a)$$

а $\left| \frac{\chi_{th}}{\chi_{to}} \right|$, например, для отражения (220) Ge на Cu — $K\alpha$ -излучении равно $\sim 0,96$ и, следовательно, $\mu_e = 0,04 \mu$.

Такое резкое уменьшение коэффициента поглощения и связанные с ним явления получили название эффекта Бормана (по имени ученого, открывшего это явление).

Формула (11.5.8) получена в предположении, что знак ξ_{0i} совпадает со знаком ξ_{0r} . Поэтому, зная, что $\xi_{01} > 0$, а $\xi_{02} < 0$, мы записали ξ_{0i} в форме $\xi_{0i} = \pm \frac{K|C|}{2} |\chi_{th}|$.

Это всегда справедливо только для одноатомного кристалла и в общем случае требует специального рассмотрения. Действительно,

$$\chi_h = \chi_{rh} + i\chi_{th} = -A \sum_k f_k e^{2\pi i(\mathbf{r}_k \mathbf{H}_h)} - iA \sum_k \Delta f_k'' e^{2\pi i(\mathbf{r}_k \mathbf{H}_h)} = -AF' - iAF'', \quad (11.5.10)$$

Очевидно, знаки этих членов при $H \neq 0$ будут определяться соотношением величин f_k и Δf_k для разных атомов. Например, рассмотрим конкретный двухатомный кристалл состава AB с алмазоподобной структурой. Структурные факторы отражений (200) и (400) равны

$$F_{200} = 4(f_A + i\Delta f_A'' - f_B - i\Delta f_B''),$$

$$F_{400} = 4(f_A + i\Delta f_A'' + f_B + i\Delta f_B'').$$

Отсюда видно, что для отражения (400) знаки F' и F'' , соответственно знаки χ_r и χ_i , а также ξ_{0r} и ξ_{0i} попарно совпадают. Для отражения от плоскости (200) результат зависит от знаков разностей $(f_A - f_B)$ и $(\Delta f_A'' - \Delta f_B'')$. В частности, для излучения Mo в кристалле InAs $4(f_{In} - f_{As}) = 59$, а $4(\Delta f_{In}'' - \Delta f_{As}'') = -1,8$, т. е. имеют разные знаки [9]. Это означает, что ξ_{0i} на первой ветви дисперсионной поверхности становится отрицательным, и коэффициент поглощения при отражении (200) для излучения от центров распространения, лежащих на α -ветви, будет больше нормального, а меньшим коэффициентом поглощения будет характеризоваться ветвь β . Рассмотрение экспериментальных подтверждений этих выводов мы отложим до гл. 12.

Можно дать общее выражение для оценки знака в (11.5.8). Очевидно,

$$\xi_0 = \xi_{0r} + i\xi_{0i} = \frac{1}{2} K |C| \sqrt{\chi_h \chi_h} = \frac{1}{2} K |C| A \sqrt{F_h F_h},$$

$$F_h F_h = R_H + i g_H \quad \text{и} \quad \sqrt{F_h F_h} = \sqrt{R_H \left(1 + i \frac{g_H}{R_H} \right)} =$$

$$= R_H^{1/2} \left(1 + i \frac{g_H}{2R_H} \right),$$

откуда

$$\xi_{0i} = \frac{1}{2} K |C| A \frac{g_H}{2R_H^{1/2}}.$$

Тогда коэффициент поглощения можно записать в виде

$$\mu_e = \mu_0 \left(1 \mp \frac{g_H |C|}{2R_H^{1/2} F_0''} \right),$$

где $\sqrt{R_H}$ всегда взят со знаком плюс.

В случае нецентросимметричного кристалла

$$R_H = |F'_H|^2 - |F''_H|^2; \quad g_H = 2[(F'_H)_r (F''_H)_r + (F'_H)_i (F''_H)_i],$$

где F'_H и F''_H в соответствии с (11.5.10) определяют часть структурного фактора, связанную с f или с $\Delta f''$, $(F'_H)_r$ и $(F'_H)_i$ определяют выделенную отсюда действительную и мнимую части за счет комплексности самого структурного множителя, т. е., например,

$$(F'_H)_i = \sum_k f_k \sin 2\pi(\mathbf{r}_k \mathbf{H}), \quad \text{а} \quad (F''_H)_i = \sum_k \Delta f_k'' \sin(\mathbf{r}_k \mathbf{H}) 2\pi.$$

В centrosимметричном кристалле второй член в выражении для g_H обращается в нуль.

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

§ 1. Явление Бормана

а. Описание явления Бормана. Изменения коэффициента поглощения рентгеновских лучей для кристалла, находящегося в отражающем по Лауэ положении, по сравнению с его значением для кристалла не отражающего, непосредственно следуют из уравнений динамической теории. Однако хотя основы динамической теории заложены еще в 1917 г.

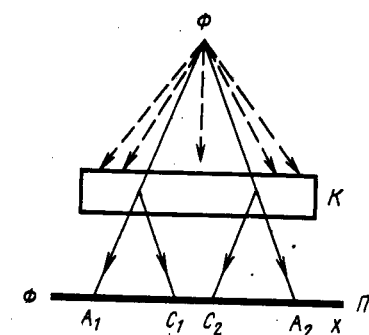


Рис. 104. Схема эксперимента в работе Бормана [1]

Эвальдом, этот эффект в теории не был предсказан и оставался неизвестным вплоть до 1941 г., когда почти случайно его обнаружил Борман [1], который облучал пластинки из кварца сильно расходящимся пучком рентгеновских лучей (рис. 104). Рентгеновская трубка была с железным анодом, и излучение было смешанным. Линии характеристического спектра падали на кристалл под разными углами, и так как одна из сильно отражающих плоскостей была перпендикулярна поверхности пластины, то для двух (в сечении чертежа) направлений (они изображены сплошными стрелками) падающего излучения рентгеновские лучи попадали на кристалл под углом Брэгга к этим отражающим плоскостям.

Пленка ФП оказалась равномерно завуалированной, кроме точек A_1 , A_2 , C_1 , C_2 , которые давали след прошедших и отраженных лучей для этих особых направлений. Из кинематической теории с учетом поправок Дарвина следовало, что точки C_1 и C_2 должны обладать большим почернением, чем среднее почернение пленки — фон (так как сюда попадало еще и излучение отраженного пучка), а точки A_1 и A_2 должны были быть менее темными (так как часть прямо падающих лучей была изъята из-за отражения — экстинкции).

Для большинства исследованных кристаллических пластинок так и получилось, однако для некоторых результат оказался неожиданным. На рис. 105 изображены микрофотограммы, снятые с двух фотопластинок для двух кристаллов (природных). Кривая a изображает нормальный ожидаемый результат, b — ано-

мальный. В этом случае оказалось, что во всех четырех точках A_1 , A_2 , C_1 , C_2 почернение больше, чем почернение фона.

Уже в этой работе [1], опубликованной в 1941 г., по существу было открыто интересное нас явление. Сам Борман отметил, что разница поведения кристаллов связана с их качеством, но никаких теоретических выводов тогда сделано не было. Только после второй, значительно более полной работы Бормана [2] 1950 г., Лауэ в 1952 г. дал [3] полную теорию явления.

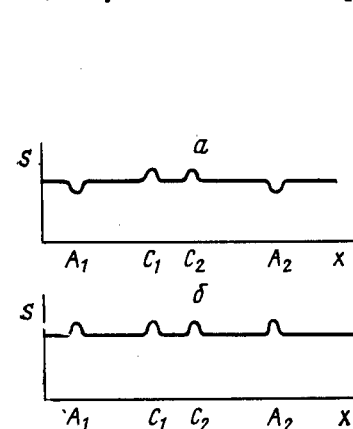


Рис. 105. Схема микрофотограмм из работ Бормана [1]

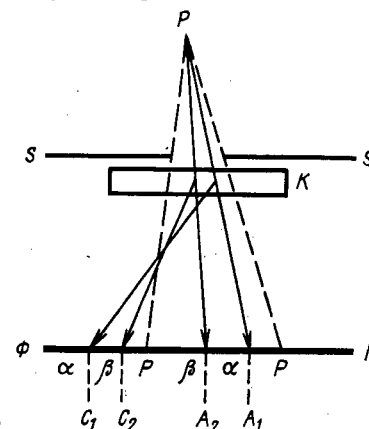


Рис. 106. Схема эксперимента в работе Бормана [2]

Вторая работа Бормана [2] поставлена была следующим образом. На кристалл кальцита K (рис. 106) падал расходящийся пучок от фокуса Φ трубки с медным анодом, ограниченный широкой квадратной щелью SS .

Изображение щели на фотопластинке получалось в области PP . K_{α} - и K_{β} -излучения, падающие на кристалл точно под углами брэгговского отражения, попадают на фотопленку в точки A_1 и A_2 , отраженные в точки C_1 и C_2 . Кроме того, возникает отражение и для длин волн белого спектра, но так как интенсивность белого спектра в узком спектральном интервале $\Delta\lambda$ гораздо меньше, чем интенсивность характеристического, эти отражения на фотопленке не видны. Исключение составляет лишь область белого спектра от λ_{min} до λ_K , где λ_K — край полосы поглощения брома, входящего в состав фотоэмульсии. Фотоэмульсия, как известно, очень чувствительна к этой области длин волн, поэтому на фотопленке возникает и широкая диффузная дуга почернения, соответствующая отражению кристаллом этого участка спектра излучения рентгеновской трубки.

На рентгенограмме (рис. 107) отчетливо видны линии от отраженных пучков, но существенно, что на фоне центрального пятна выступают более яркие по сравнению с остальным фоном

линии K_α и K_β и полоса, соответствующая прошедшему пучку с длиной волны $\lambda < \lambda_K$, падающему на отражающую плоскость также под углом Брэгга. Длина волны характеристического излучения больше, чем длина волны в максимуме кривой распределения белого излучения в спектре рентгеновской трубки, следовательно, характеристическое излучение должно было бы погло-

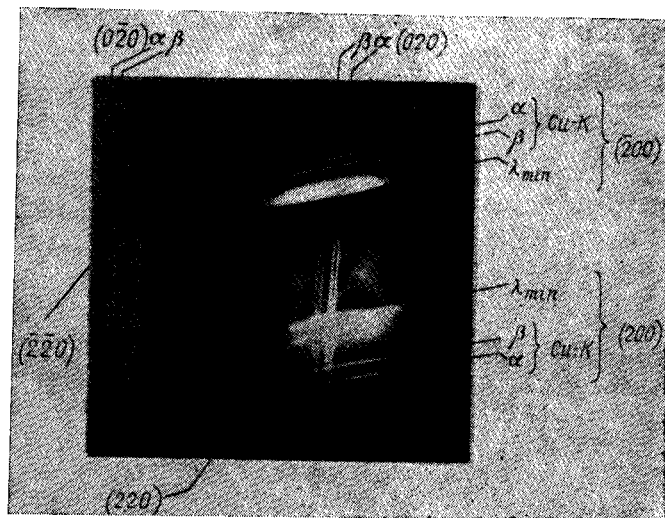


Рис. 107. Рентгенограмма Бормана из работы [2]: толщина кристалла кальцита 2,72 мм; напряжение на трубке 15 кВ; анод медный; индексы по краям рисунка указывают, от каких плоскостей получено соответствующее отражение, в середине фотографии находится центральное пятно рентгенограммы (прошедший пучок)

щаться сильнее белого. Однако рассмотрение фотографии показывает, что характеристическое (и белое вблизи края поглощения λ_K) излучение, падающее под углом Брэгга на отражающую плоскость, поглощается меньше более коротковолнового белого излучения.

Исследуя в этом случае зависимость интенсивности прошедшего луча от толщины кристалла, Борман показал, что коэффициент поглощения μ падает с ростом толщины, постепенно приближаясь к некоторому постоянному значению, почти на два порядка меньшему, чем значение μ_0 для кристалла, находящегося в неотражающем положении (рис. 108).

В дальнейшем было показано, что по мере увеличения толщины кристалла отношение интенсивности отраженного луча к интенсивности прошедшего растет, и при $\mu t > 30$ это отношение отличается от единицы не более чем на 6%. Кроме того, оказа-

лось, что энергия в толстом кристалле распространяется параллельно отражающей плоскости. (Расположение пучков лучей, вышедших из кристалла для симметричного случая Лауэ, изображено на рис. 109.)

6. Формальное истолкование явления Бормана. Рассмотрим явление Бормана с формальной точки зрения, следующей из динамической теории. Если на кристалл падает параллельный пучок рентгеновского излучения, то в кристалле всегда существуют четыре центра распространения, дающие восемь волн, четыре из

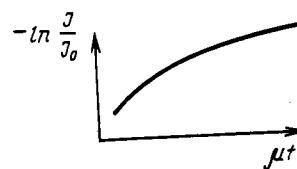


Рис. 108. Зависимость логарифма отношения интенсивности прошедшего пучка J к интенсивности падающего J_0 в функции толщины кристалла

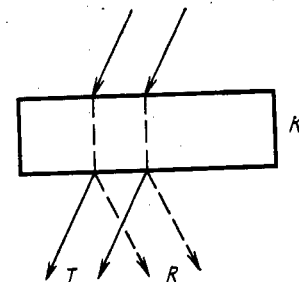


Рис. 109. Схема течения энергии в толстом кристалле при падении на него плоской волны точно под углом брэгговского отражения

них соответствуют одной поляризации и четыре — другой. Коэффициенты их поглощения в соответствии с формулой (11.5.9) различны. При падении точно под углом брэгговского отражения, при котором $\eta = 0$, наименьший коэффициент поглощения имеют волны K_h и K_0 , исходящие из одного из центров распространения и поляризованные так, что D перпендикулярно к плоскости падения.

В достаточно толстом кристалле только эти волны и будут распространяться в кристалле, все же остальные будут поглощены, и в результате из кристалла выйдет плоскополяризованное излучение. Если толщина кристалла еще недостаточно велика, то на выходе из кристалла не будут еще поглощены волны, исходящие из второго A' центра распространения, поляризованные так, что D лежит в плоскости падения, так как и их коэффициент поглощения тоже ниже нормального.

При отклонении угла падения θ от угла θ_{Bq} , при котором $\eta = 0$, коэффициенты поглощения всех волн изменяются, быстро приближаясь к значению μ_0 . Поэтому все лучи, падающие на кристалл под углом θ , отличным от θ_{Bq} , практически не выйдут на поверхность толстого кристалла.

На кристалл никогда не падает строго параллельный пучок. Фокус рентгеновской трубки имеет конечные размеры, поэтому на заданную точку кристалла всегда падает сходящийся пучок, отдельные лучи которого некогерентны. С другой стороны, от одной точки фокуса на кристалл обычно падает сферическая волна. Однако такую волну можно представить, как суперпозицию ряда плоских волн с несколькими разными направлениями вектора \mathbf{K} . Разница с тем, что дает сходящийся пучок, заключается только в том, что в случае сферической волны плоские волны, ее составляющие, когерентны друг с другом. До тех пор, пока эта когерентность не играет роли, мы можем ограничиваться представлением плоской волны, падающей на кристалл под разными углами.

Так как μ_e растет быстро с удалением θ от значения θ_{PQ} , то и в случае сходящегося луча и при учете сферичности волны на некоторой глубине в кристалле остаются только плоские и плоскополяризованные волны, исходящие из одного центра распространения. Следовательно, на выходе из достаточно толстого кристалла мы получим в направлении \mathbf{K}_h и \mathbf{K}_0 две плоские и плоскополяризованные волны. В симметричном случае Лауэ интенсивности этих волн равны, так как $D_h = D_0$ (см. § 4 гл. 12).

Этим хорошо объясняются основные экспериментальные результаты Бормана. То, что в центральном пятне рентгенограммы видны отдельные линии (рис. 107), объясняется уменьшением коэффициента поглощения для лучей, падающих на атомные плоскости под углом Брэгга. Уменьшение коэффициента поглощения с ростом толщины кристалла (рис. 108) связано с тем, что при малых толщинах существенную долю интенсивности прошедшего пучка составляет излучение, поляризованное так, что D лежит в плоскости падения. Коэффициент поглощения этого излучения $\mu_{e\parallel}$ существенно больше, чем $\mu_{e\perp}$.

в. Физическое истолкование явления Бормана. Представим себе толстый кристалл, вырезанный так, что отражающая плоскость перпендикулярна к входной поверхности кристалла, на который падает плоская волна точно под углом Брэгга (см. рис. 90 и 94). Центры распространения лежат в точках Q_1 и Q_2 ; $|K_{h1}| = |K_{h2}|$ и $\mathbf{K}_{h1} = \mathbf{K}_{h2} + \mathbf{H}$. Волны K_{h1} и K_{h2} когерентны и интерферируют между собой. Рассчитаем амплитуды результирующих полей D_1 и D_2 , создаваемых двумя центрами распространения A_1 и A_2 на какой-то глубине z . Так как коэффициенты поглощения волн, исходящих из одного центра распространения, одинаковы, то все время сохраняются равенства

$$D_{02} = -D_{h2} \quad \text{и} \quad D_{h1} = D_{01}.$$

Эти соотношения написаны для случая $\chi_h > 0$. Если $\chi_h < 0$, то $D_{h1} = -D_{01}$ и $D_{h2} = D_{02}$

$$D_1 = D_{h1} \cos 2\pi(\nu t - (\mathbf{K}_{h1}, \mathbf{r})) + D_{01} \cos 2\pi(\nu t - (\mathbf{K}_{01}, \mathbf{r})) =$$

$$= 2D_{01} \cos \pi(\mathbf{K}_{h1} - \mathbf{K}_{01}, \mathbf{r}) \cos 2\pi\left(\nu t - \left(\frac{\mathbf{K}_{01} + \mathbf{K}_{h1}}{2}, \mathbf{r}\right)\right); \quad (12.1.1)$$

$$D_2 = D_{h2} \cos 2\pi(\nu t - (\mathbf{K}_{h2}, \mathbf{r})) - D_{02} \cos 2\pi(\nu t - (\mathbf{K}_{02}, \mathbf{r})) = \\ = 2D_{02} \sin \pi(\mathbf{K}_{h2} - \mathbf{K}_{02}, \mathbf{r}) \sin 2\pi\left(\nu t - \left(\frac{\mathbf{K}_{02} + \mathbf{K}_{h2}}{2}, \mathbf{r}\right)\right).$$

$\mathbf{K}_h - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}$. Причем $\mathbf{H} \perp z$. Следовательно,

$$\cos \pi(\mathbf{K}_{h1} - \mathbf{K}_{01}, \mathbf{r}) = \cos \pi(\mathbf{H}, \mathbf{r}), \quad (12.1.2a)$$

$$\sin \pi(\mathbf{K}_{h2} - \mathbf{K}_{02}, \mathbf{r}) = \sin \pi(\mathbf{H}, \mathbf{r}). \quad (12.1.2b)$$

Это означает, что амплитуда волны модулирована в плоскости, перпендикулярной оси z . Значение амплитуды будет зависеть от значения $\cos \pi(\mathbf{H}, \mathbf{r})$ и $\sin \pi(\mathbf{H}, \mathbf{r})$, и, следовательно, квадрат амплитуды будет изменяться вдоль нормали к плоскости отражения с периодом, равным ее межплоскостному расстоянию.

Возникает вопрос, как будут расположены максимумы и минимумы D_1^2 и D_2^2 относительно положения атомов в кристалле. Для этого надо подсчитать значение $\cos \pi(\mathbf{r}_A, \mathbf{H})$ и $\sin \pi(\mathbf{r}_A, \mathbf{H})$, где \mathbf{r}_A — координаты атомов в кристалле. Очевидно, это достаточно сделать для одной элементарной ячейки. Однако координаты \mathbf{r}_A зависят от выбранного нами начала координат в ячейке. Начало координат надо, во-первых, поместить в центре симметрии, если таковой есть в кристалле, чтобы не вводить комплексность в структурный множитель, а во-вторых, так, чтобы удовлетворить выбранному знаку χ_h в уравнениях (12.1.1).

Например, рассмотрим кристалл германия (кремния) и отражение от плоскости (220). Пусть кристалл вырезан перпендикулярно грани (001). Тогда направление распространения электромагнитной волны совпадет с осью (001) кристалла, лежащей в отражающей плоскости. Вектор отражения \mathbf{H} запишется в виде

$$\mathbf{H} = 2a^* + 2b^* \quad \text{и} \quad (\mathbf{H}, \mathbf{r}_A) = 2x_A + 2y_A,$$

x и y — координаты атома. Структура германия представляет собой две, сдвинутые друг относительно друга на одну четверть пространственной диагонали, гранецентрированные решетки (структура типа алмаза). Базис такой решетки, поместив начало координат в центр симметрии, можно записать в виде

$$(\bar{1}/8 \bar{1}/8 \bar{1}/8); (\bar{1}/8, 3/8, 3/8) \quad \text{и} \quad (1/8 1/8 1/8); (1/8 \bar{3}/8 \bar{3}/8)$$

() означает циклическую перестановку).

В этом случае $F_{220} < 0$, $\chi_{220} > 0$, а $(\mathbf{H}, \mathbf{r}_A)$ для всех атомов базиса равно $(2n+1)/2$ и, следовательно, $\cos \pi(\mathbf{H}, \mathbf{r}_A) = 0$, а $\sin \pi(\mathbf{H}, \mathbf{r}_A) = 1$. Это означает, что для волн, исходящих из верхнего центра распространения, атомы располагаются в минимумах

амплитуды электромагнитного поля, а для центра распространения A_2 — в максимумах (рис. 110). Для плоскости отражения $2\bar{2}0$ (Hr) = 0 и $\cos \pi(Hr_A) = 1$, но $F_{2\bar{2}0} > 0$, $\chi_h < 0$ и уравнения (12.1.1) для D_1 и D_2 обмениваются местами, так что центры атомов по-прежнему окажутся в минимумах поля, связанного с α -ветвью дисперсионной поверхности. При рассмотрении рисунка разница в коэффициентах поглощения волн D_1 и D_2 становится ясной. Для учета

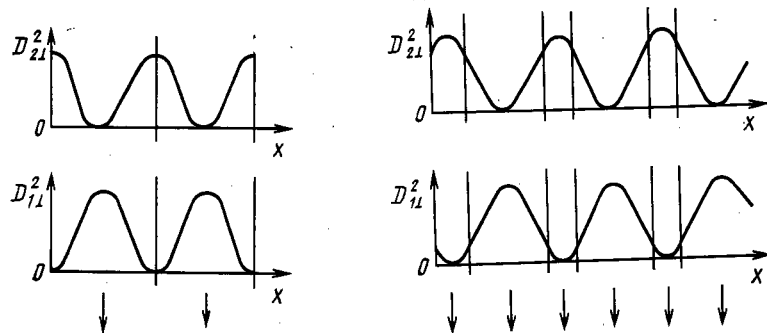


Рис. 110. Распределение квадрата амплитуды D_{\perp}^2 волнового поля вдоль оси x , перпендикулярной отражающим плоскостям для отражения (220) Ge (симметричный случай Лауэ); сплошные вертикальные линии — следы плоскостей (220), проходящих через центры атомов; стрелками показано направление течения энергии

Рис. 111. То же, что на рис. 110, но для отражения от плоскости (111)

поглощения атом можно считать практически точечным*. Если центр тяжести атома попадает в область, где $D \equiv 0$ (поле отсутствует), то поглощение отсутствует, что имеет место для центра распространения, лежащего на верхней ветви дисперсионной кривой. Если атом попадает в максимум поля, коэффициент

поглощения соответствующей волны возрастает и становится больше, чем μ_0 (μ_0 — коэффициент поглощения при отсутствии модуляции поля).

При отсутствии тепловых колебаний коэффициент поглощения был бы очень мал: $\mu_{e220} = (1 - 0,993) \mu_0$. Тепловые колебания решетки приводят к тому, что определенную долю времени атом находится не в узлах электромагнитного поля, а сдвинут в области, где $D \neq 0$, т. е. происходит как бы его размывание и, следовательно, возрастание сечения поглощения. В результате, например для Ge

$$\mu_e = \mu_0 \left[1 - \left(\frac{\chi_{ih}}{\chi_{io}} \right)_0 e^{-M} \right] = 0,04 \mu_0,$$

* Это видно из малой зависимости $\Delta f''$ от угла θ . Например, для отражения (200) германия $|\chi_{h1}/\chi_{01}|_0 = 0,993$. Значок 0 после модуля означает, что это отношение взято без учета тепловых колебаний.

где M — тепловой множитель Дебая — Валлера и $\left| \frac{\chi_{ih}}{\chi_{io}} \right|_0$ — отношение этих коэффициентов при отсутствии тепловых колебаний.

Несколько сложнее обстоит дело, если рассмотреть отражение от плоскости (111) германия. Чередование плоскостей системы (111), в которых лежат атомы, если смотреть на них вдоль плоскости (111), изображено на рис. 111. Там же нанесены и распределения D_1^2 и D_2^2 в пространстве. Центры атомов уже не попадают в минимум поля. Поэтому хотя для D_2 по-прежнему $\mu_e < \mu_0$, но оно уже значительно больше, чем $\mu_{e(220)}$.

Действительно, вспомним, что $\chi_h = -AF_h$. Тогда в случае кристалла, состоящего из атомов одного сорта χ_{ih} , можно записать

$$\chi_{ih} = \chi_{iha} \sum_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)},$$

где x_i, y_i, z_i — координаты атомов в элементарной ячейке, а χ_{iha} — коэффициент Фурье разложения χ_{ia} , характеризующий один атом. Очевидно,

$$\chi_{io} = \chi_{ioa} N,$$

где N — число атомов в элементарной ячейке, так как для χ_{io} индексы hkl надо положить равными нулю. Тогда для рассматриваемого нами сложного кристалла получим

$$\left| \frac{\chi_{ih}}{\chi_{io}} \right| = \left| \frac{\chi_{iha}}{\chi_{ioa}} \right|_0 e^{-M} q, \quad (12.1.3)$$

где

$$q = \frac{\sum_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}}{N}.$$

Для отражения (220) $q=1$, а для отражения (111) $q=1/\sqrt{2}$. Поэтому

$$\mu_{e(111)} = \mu_0 \left[1 - \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-M} \left| \frac{\chi_{iha}}{\chi_{ioa}} \right|_0 \right] = 0,3 \mu_0.$$

Значения χ_{iha} см. в [4, 5].

Если луч падает не под углом брэгговского отражения, поток энергии S направлен уже не вдоль атомных плоскостей, амплитуды $D_{1h} \neq D_{01}$ и $|D_{h2}| \neq |D_{02}|$. Следовательно, результирующее поле уже нигде не будет иметь значений, равных нулю, и коэффициенты поглощения с ростом $|\theta - \theta_b|$ быстро возрастают, приближаясь к своему нормальному значению (характерному именно для одноволнового случая, когда никакой пространственной модуляции поля не будет).

D_{\parallel} за счет интерференции D_h и D_0 нигде не будет иметь нулевых значений, поэтому μ_e для этой поляризации будет меньше отличаться от μ_0 . Этот случай для отражения (220) изображен на рис. 112. Физическую картину явления Бормана можно представить себе и еще проще по аналогии с явлением каналирования

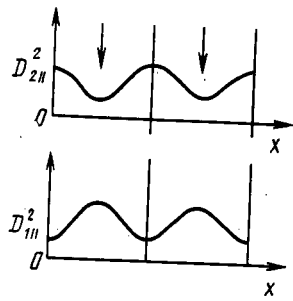


Рис. 112.
То же, что на рис. 110,
но для D_{\parallel}^2

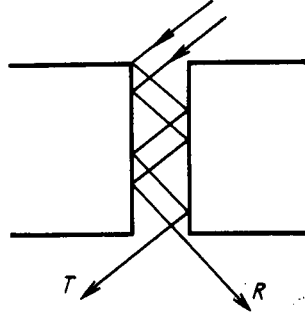


Рис. 113. Иллюстрация
к аналогии между каналированием частиц и явлением Бормана

вания частиц. Разрежем мысленно кристалл вдоль отражающей плоскости на две половины. Пусть пучок лучей падает в эту щель под углом брэгговского отражения (рис. 113). От первой половины кристалла он испытывает полное отражение, падает под тем же углом на вторую половину кристалла и снова испытывает полное отражение (и т. д.). При этом луч движется как бы между двумя зеркалами, в результате чего почти без потери энергии выходит из этой щели в двух направлениях R и T с равной интенсивностью.

§ 2. Маятниковое решение Эвальда

а. Теоретическое рассмотрение. В случае тонкого* кристалла в нем распространяется по два волновых поля для каждого состояния поляризации. Эти поля когерентны и поэтому могут интерферировать. Так как на выходе из кристалла направления K_h и K_0 разойдутся, то интересно рассмотреть картину интерференции попарно волн K_{h1} с K_{h2} и K_{01} с K_{02} . Рассмотрим это для симметричного случая Лауэ при условии падения рентгеновского луча точно под углом Брэгга.

Будем считать кристалл мало поглощающим, т. е. пренебрежем разным изменением амплитуды волн, идущих от обоих центров распространения при удалении от входной поверхности кристалла, и будем считать, что $-D_{h2} = +D_{h1} = D_{01} = D_{02}$. (Эффект

* Тонким мы называем кристалл достаточно толстый, чтобы к нему можно было применить динамическую теорию (т. е. кинематическая теория была бы уже несправедлива), но достаточно тонкий, чтобы волновое поле с аномально большим коэффициентом поглощения еще не было бы поглощено.

разного поглощения рассмотрим ниже.) Тогда результирующая волна, идущая в направлении прошедшего пучка, запишется в виде

$$D_0 = D_{01} [\cos 2\pi (vt - K_{01}r) + \cos 2\pi (vt - K_{02}r)] = 2D_{01} \cos \pi (K_{02} - K_{01}, r) \cos 2\pi (vt - K_0 r), \quad (12.2.1a)$$

где

$$K_0 = \frac{K_{01} + K_{02}}{2}; \quad K_0 = K \left(1 + \frac{\chi_0}{2} \right),$$

а для волны отраженной

$$D_h = D_{01} [-\cos 2\pi (vt - K_{h2}r) + \cos 2\pi (vt - K_{h1}r)] = 2D_{01} \sin \pi (K_{h1} - K_{h2}r) \sin 2\pi (vt - K_h r), \quad (12.2.1b)$$

где

$$K_h = \frac{K_{h1} + K_{h2}}{2}; \quad K_h = K \left(1 + \frac{\chi_0}{2} \right).$$

Опять, как и в формулах (12.1.2), мы получаем амплитуды волн, меняющихся по закону косинуса и синуса. Однако вектор разности $K_{01} - K_{02}$ так же, как $K_{h1} - K_{h2}$ — малые величины и направлены всегда вдоль нормали к входной поверхности кристалла, так как эта разность равна вектору, соединяющему два центра распространения $A_1 A_2$. Поэтому

$$(K_{01} - K_{02}, r) = (K_{h1} - K_{h2}, r) = A_1 A_2 \cdot z, \quad (12.2.2)$$

где z — координата вдоль нормали к поверхности кристалла.

Величину $A_1 A_2$ легко подсчитать из уравнения гиперболы (11.1.7), полагая $\xi_h = \xi_0 = \xi$. Из рис. 94 видно, что треугольник $A_1 M Q$ дает $\frac{A_1 A_2}{2} = \frac{A_1 M}{\cos \vartheta} = \frac{\xi}{\cos \vartheta}$, откуда, так как $\xi = \frac{|C|K}{2} \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}}$, получим

$$\pi A_1 A_2 z = \frac{\pi |C| \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}} K z}{\cos \vartheta_B} = \frac{\pi |C| \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}} K z}{\gamma_0}.$$

Следовательно, амплитуды волн D_0 и D_h испытывают биения с частотой изменения $\cos \frac{\pi z}{\Delta_0}$, где

$$\Delta_0 = \frac{\gamma_0}{K |C| \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}}} = \frac{\sqrt{\gamma_0 \gamma_H}}{K |C| \sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}}}. \quad (12.2.3)$$

Эти биения характерны тем, что длина волны биений значительно больше, чем период решетки, так как $\chi_h \approx 10^{-5}$, $K = 1/\lambda \approx 10^8$, а длина периода, определяемая из условия $\Delta z = \Delta_0$, оказывается порядка 10^{-3} см. Вторая особенность этих биений заключается в том, что максимумы в прошедшем пучке совпадают

с минимумами в отраженном пучке, и наоборот. Это значит, что энергия электромагнитного поля перекачивается непрерывно от прошедшего к отраженному пучку и обратно, т. е. получим картину, аналогичную колебаниям двух связанных маятников (рис. 114). Это явление предсказано Эвальдом еще в 1917 г., но экспериментально открыто для рентгеновских лучей впервые Лангом и Като в 1959 г. [6].

Мы рассмотрели расчет периода маятникового решения для симметричного случая Лауэ при условии, что луч падает на кристалл под углом Брэгга. В случае отклонения направления падения луча от угла Брэгга ($\gamma_0 \neq \cos \theta$) центры распространения сдвигаются от вершин гипербол дисперсии и расстояние $A_1 A_2$ будет возрастать.

Можно показать, что в этом случае

$$\Delta\eta = \frac{\Delta_0}{\sqrt{\eta_r^2 + 1}}. \quad (12.2.4)$$

Это означает, что соответствующее случаю $\eta \neq 0$ значение периода Δ меньше Δ_0 , т. е. с ростом η длина волны биений будет уменьшаться. Период биений также различен для обоих состояний поляризации. По мере увеличения толщины кристалла начинает сказываться разница в поглощениях волн K_{h1} и K_{h2} , соответственно амплитуда биений будет понижаться относительно возникающего общего фона.

6. Экспериментальное обнаружение интерференционных полос. Раньше чем говорить об экспериментальном исследовании маятникового решения, надо рассмотреть условия на выходной границе кристалла. В этом случае граничные условия, так же как и граничные условия на входной поверхности кристалла (см. (11.4.5)), можно записать в виде

$$\begin{aligned} C_{01}D_{01} + C_{02}D_{02} &= C_0D_0^e, \\ C_{h1}D_{h1} + C_{h2}D_{h2} &= C_hD_h^e. \end{aligned} \quad (12.2.5)$$

Отличие от уравнений (11.4.5) заключается в появлении фазовых множителей C_{mj} , связанных с тем, что фаза колебаний на выходной поверхности зависит от волнового вектора каждого луча. Очевидно, $C_{mj} = e^{-2\pi i K_{mj} r}$, где m — индекс луча (h или 0 в двухволновом случае), а j — номер центра распространения, r отсчитывается от какой-либо точки на входной плоскости кристалла. При этом по-прежнему сохраняются условия (11.4.3а), а именно: $K_{h1t} = K_{h2t} = K_{ht}$ и $K_{01t} = K_{02t} = K_{0t}$.

При выходе из кристалла, имеющего форму плоскопараллельной пластины, лучи K_{01} и K_{02} совпадут по направлению с направлением падающего луча, а лучи K_{h1} и K_{h2} совпадут и дадут отраженный пучок. Для случая плоской волны, падающей на достаточно толстый кристалл, эта картина изображена на рис. 109.

Если пластинка не точно плоскопараллельная, направления K_{h1} и K_{h2} вне кристалла (K_{01} и K_{02} соответственно) могут слегка различаться, но это расхождение порядка секунд, поэтому в области наблюдения пучки всегда перекрываются. Если на выходную поверхность эти пучки приходят с некоторой разницей в фазе, то при выходе из кристалла амплитуда результирующей волны будет изменена. На этом основана возможность наблюдения полос маятникового решения. Принципиально для плоской волны можно их наблюдать следующими двумя способами.

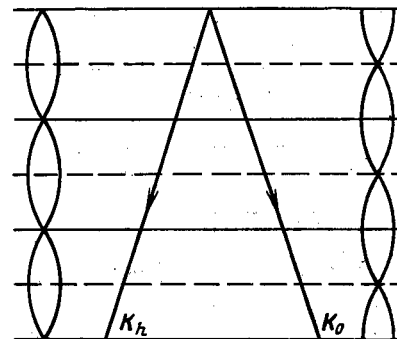


Рис. 114.
Распределение амплитуд волнового поля внутри кристалла за счет маятникового решения

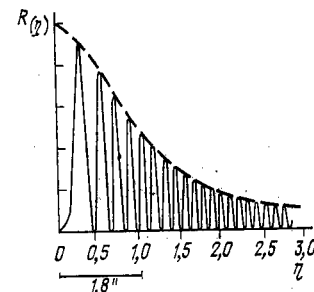


Рис. 115. Изменение интенсивности отражения $R(\eta)$ в функции η за счет маятникового решения

1. Пусть на плоскопараллельную кристаллическую пластинку падает параллельный пучок рентгеновского излучения, поляризованного так, что D перпендикулярно к плоскости падения. Будем регистрировать интенсивность дифракционного пучка, меняя положение кристаллической пластинки относительно падающего луча. При этом меняется угол θ и, следовательно, η . По мере изменения η будут наблюдаться изменения интенсивности. При

$\frac{\pi z \sqrt{\eta_r^2 + 1}}{\Delta_0} = m\pi$, где m — целое число, интенсивность отраженного луча падает до нуля, а при $\frac{\pi z \sqrt{\eta_r^2 + 1}}{\Delta_0} = \left(m + \frac{1}{2}\right)\pi$ достигает максимума. По мере возрастания η частота биений будет расти (рис. 115).

2. Интерференционные полосы равной толщины за счет маятникового решения можно также наблюдать, если использовать кристаллическую пластинку в виде клина (рис. 116, а). На клиновидную пластинку падает параллельный пучок монохроматического рентгеновского света. Толщина пластинки t меняется в пределах пучка по закону $t = ax$, где α — угол клина, а x — расстоя-

ние точки наблюдения от вершины клина. Тогда в соответствии с формулами (12.2.2) и (12.2.3) на выходе при разных значениях x из кристалла в отраженном и прошедшем пучках будут наблюдаться минимумы и максимумы (дополнительные друг к другу). Зная угол клина, по расстоянию между интерференционными полосами можно с большой точностью определить Δ_0 , а сле-

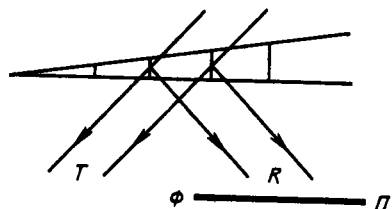
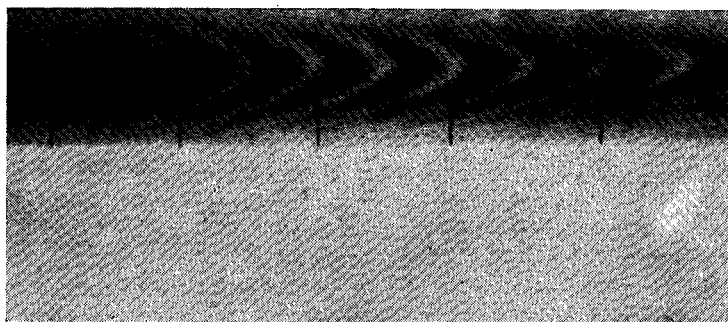


Рис. 116. а — схема наблюдения интерференционных полос маятникового решения с помощью клина; б — маятниковые интерференционные полосы по Эвальду



довательно, и $\sqrt{\chi_h \chi_{h'}}^2$. Однако эти схемы требуют существования источника, дающего достаточно широкий параллельный пучок рентгеновского света, т. е. плоскую волну.

Вместе с тем для рентгеновского излучения не существует оптических систем, дающих параллельный пучок света, а механические диафрагмы выделяют пучки, расходимость которых больше угловой ширины дифракционных максимумов. Это приводит к тому, что на кристалл падают одновременно пучки под разными углами θ , так что η принимает все возможные значения. В результате при первом способе наблюдения полос маятникового решения счетчик одновременно регистрирует ряд максимумов (рис. 108), так как в щель счетчика всегда попадает достаточно широкий пучок, и чередование минимумов и максимумов обнаружить не удается. При использовании второго способа по-разному направленные (в пределах кривой отражения) лучи будут давать разной ширины интерференционные полосы, что также будет смазывать картину.

Избежать этого можно, вырезав кристалл так, чтобы отражающая плоскость была перпендикулярна ребру клина. Тогда размытие за счет η будет наблюдаться вдоль интерференционной полосы, которая вследствие зависимости Δ от η примет вид гиперболы (рис. 116, б).

В действительности интерференционные полосы равной толщины хорошо наблюдаются на опыте при работе с расходящимся пучком лучей. Интерпретацию этого явления разберем несколько ниже, а сейчас перейдем к описанию экспериментальной установки, позволяющей наблюдать маятниковые решения Эвальда, т. е. маятниковые решения в случае плоской падающей волны.

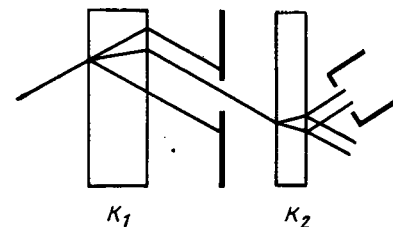


Рис. 117. Схема получения параллельного пучка лучей по Отье [7]

Экспериментальная установка для получения параллельного пучка лучей, предложенная и впервые осуществленная Отье, заключается в следующем (рис. 117) [7]. Расходящийся пучок рентгеновских лучей падает на достаточно толстый кристалл K_1 , установленный в отражающем положении. Луч, аномально прошедший по Борману, выйдет из кристалла практически параллельным (дополнительная диафрагма SS выделяет строго параллельный пучок), и его используют либо для получения полос равной толщины от клина, либо для получения картины (рис. 115). В этом случае второй кристалл K_2 поворачивается на малые углы, и измеряется интенсивность прошедшего пучка при каждом значении θ , т. е. η .

§ 3. Распространение лучей в кристалле по теории сферических волн Като [8, 9]

При обычных условиях эксперимента (расстояние от точечного фокуса рентгеновской трубки до кристалла L порядка 50 см и диафрагма d на поверхности кристалла порядка 20 μ) расходимость первичного пучка лучей $\Omega = d/L$ ($d/L \approx 4 \cdot 10^{-5}$) больше угловой ширины кривой отражения ($\Delta\theta \approx 10^{-5}$). Отсюда следует, что приближение плоской волны для рентгеновских лучей неприменимо. Для рассеяния электронов в электронографии картина противоположная. Кривая качания гораздо шире, а электроны фокусируются, и выделяется узкий параллельный пучок, так что $\Omega < \Delta\theta$. Условия

$$\Omega \geq \Delta\theta \text{ (рентгеновские лучи),} \quad (12.3.1a)$$

$$\Omega \leq \Delta\theta \text{ (электроны)} \quad (12.3.16)$$

определяют условия рассеяния. Так, при соблюдении условия (12.3.1а) справедливо приближение сферической волны, при соблюдении условий (12.3.1б) — плоской.

Сферическую волну можно представить как совокупность плоских волн с одинаковыми по величине, но разными по направлению векторами K . Картина в этом случае повторяет картину, получаемую от протяженного источника, испускающего плоские волны, с той лишь разницей, что фазы плоских волн, сумма кото-

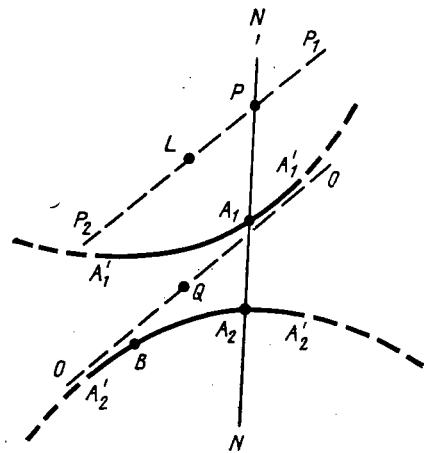


Рис. 118. Положение центров распространения для сферической волны

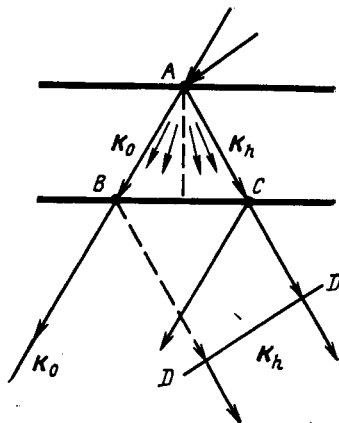


Рис. 119. Распределение векторов Пойнтинга внутри кристалла для сферической волны или для сходящегося пучка

рых дает сферическую волну, связаны между собой. Это означает, что эти волны когерентны.

Рассмотрим, какие изменения это внесет в рассмотренные нами ранее явления. Пусть на кристалл падает система волн с непрерывно изменяющимся направлением вектора K . Пунктиром (рис. 118) проведены сечения дисперсионной поверхности для одного какого-либо состояния поляризации. Линия NN изображает направление нормали к поверхности кристалла. В этом случае точки P (начала волновых векторов K в обратном пространстве) заполняют линию LP в каком-то участке, ограниченном положением точек P_1 и P_2 и определяемом углом Ω , в котором амплитуды плоских составляющих сферической волны существуют. Это означает, что на дисперсионной поверхности возникает сразу бесконечное множество центров распространения, которые изобразим сплошными отрезками A_1A_1' и A_2A_2' . Каждая точка отрезка дает начало двум волнам K_h и K_0 . Отношение амплитуд этих волн для разных точек дисперсионной поверхности разное.

Выше было показано, что вектор Пойнтинга для пары волн,

исходящих из заданного центра распространения, всегда перпендикулярен к поверхности дисперсии. Поэтому волны внутри кристалла будут распространяться по треугольнику, ограниченному направлениями K_h и K_0 (рис. 119). Стрелками внутри кристалла изображены направления векторов Пойнтинга S .

Угол расходимости лучей в кристалле оказывается значительно больше, чем угол расходимости падающего пучка. Так как кривизна поверхности дисперсии максимальна в ее вершине и

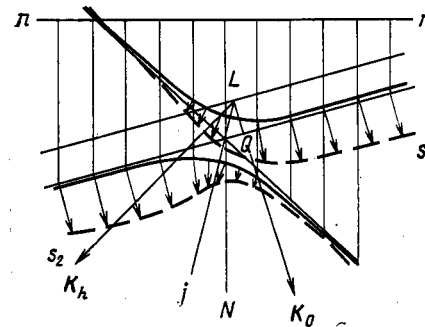


Рис. 120. Связь между дисперсионной поверхностью и направлением потока энергии S ; K_h и K_0 — волновые векторы нулевого и hkl -того узла обратной решетки; j — след отражающей плоскости; N — нормаль к поверхности образца (nn); L — точка Лауэ

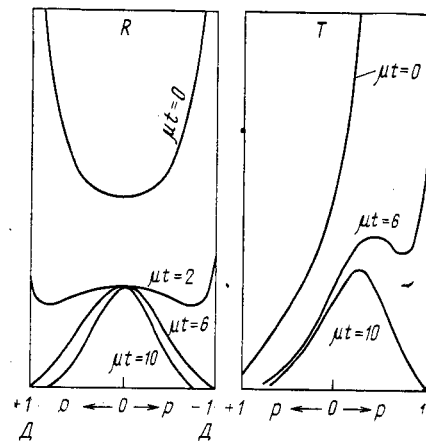


Рис. 121. Распределение интенсивности по сечению отраженного (R) и прошедшего (T) пучков по Като для различных значений μt ; $p = \frac{\text{tg } \phi}{\text{tg } \phi_B}$ характеризует направление потока энергии внутри кристалла

убывает по мере удаления от точек Q_1 и Q_2 (рис. 120), то векторы S будут распределены в треугольнике BAC с неравномерной плотностью. Вблизи биссектрисы их плотность меньше, ближе к направлениям $K_h(AC)$ и $K_0(AB)$ (рис. 119) плотность больше, поэтому интенсивность R в отраженном пучке и T в прошедшем пучке будет меняться по сечению пучка DD . По краям этого сечения интенсивность будет больше, а в центре — меньше. Такие картины наблюдались неоднократно. Например, в работе Джеймса [11] приведена лауэграмма кристалла кварца, в которой все лауэ-пятна состоят из пары штрихов, разделенных темным промежутком. Однако такая картина наблюдается только в случае достаточно тонкого или малопоглощающего кристалла. При увеличении толщины кристалла t или коэффициента поглощения μ существенным становится эффект бормановского аномального про-

Так как минимум поглощения наблюдается только для лучей с $\eta=0$, т. е. $S||j$, то распределение интенсивности по сечению пучка меняется. Рассчитанные Като распределения интенсивности по сечению прошедшего и отраженного пучка для разных значений μt изображены на рис. 121. При достаточной толщине кристалла из всего треугольника выделяется только бормановская плоская волна, для которой $S||j$.

Вернемся к маятниковому решению. По Эвальду, полосы равной толщины получаются за счет волн, исходящих из центров распространения A_1 и A_2 , лежащих на одной нормали к поверхности образца. Но направления векторов S_1 и S_2 , а значит, и амплитуды D_{01} , D_{02} (D_{h1} , D_{h2}) становятся различными при удалении точек A_1 , A_2 от точек Q_1 , Q_2 . В то же время сопряженные центры распространения A_1 и B , лежащие на одной прямой, проходящей через точку Q (рис. 111), имеют одинаковые направления векторов S . Следовательно, амплитуды D_{0A} , D_{0B} (D_{hA} , D_{hB}) одинаковы. Так как все волны, составляющие сферическую волну, когерентны, то они также интерферируют между собой и дают полосы равной толщины, которые обычно и наблюдаются в большинстве экспериментов.

Като показал, что при $\eta=0$ период биений $\Delta z = \Delta_0$, т. е. такой же, как и для маятникового решения для плоской волны. Это значит, что и ширины интерференционных полос в обоих этих случаях одинаковы. Только максимумы интенсивности в случае сферической волны сдвинуты относительно положения максимумов в приближении плоской волны на одну четверть полосы. Кроме того, расстояние между полосами растет по мере увеличения η .

Непосредственная экспериментальная проверка этих соотношений была выполнена самим Като [10].

§ 4. Интенсивность прошедшего и отраженного пучков в функции толщины кристалла и коэффициента поглощения

а. Интенсивность отраженного и прошедшего пучков. Во втором параграфе этой главы мы получили формулы (12.2.5), из которых можно вычислить амплитуды прошедшего D_0^e и отраженного D_h^e лучей при выходе из кристалла. Так как фазовые множители при заданной толщине кристалла известны, а $D_{h1}/D_{h0} = x_1$ и выражается по формулам (11.4.10) и (11.4.11) через η , следовательно, можно, решив эти уравнения, найти выражения $T(\eta_r)$ и $R(\eta_r)$, где $T(\eta_r)$ и $R(\eta_r)$ — коэффициенты прохождения (отражения) при заданном значении угла падения:

$$T(\eta) = \left| \frac{D_0^e}{D^i} \right|^2, \quad \text{а} \quad R(\eta) = \left| \frac{D_h^e}{D^i} \right|^2 \frac{\gamma_h}{\gamma_0}.$$

Множитель γ_h/γ_0 учитывает изменения сечения отраженного пучка по сравнению с падающим, если $\gamma_h \neq \gamma_0$.

Опустим вычисления [11] и приведем готовый результат для симметричного случая Лауэ

$$T(\eta_r) = \frac{e^{-\sigma t_0}}{\eta_r^2 + 1} \left[\operatorname{ch}^2 \left(v_2 + \frac{1}{2} k t_0 \right) - \sin^2 \left(\pi \frac{t_0}{\Delta} - v_i \right) \right], \quad (12.4.1a)$$

$$R(\eta_r) = \frac{e^{-\sigma t_0}}{\eta_r^2 + 1} \left[\operatorname{ch}^2 \left(\frac{1}{2} k t_0 \right) - \cos^2 \left(\frac{\pi t_0}{\Delta} \right) \right] \left| \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}} \right|, \quad (12.4.1b)$$

где $\operatorname{sh} v_r = \eta_r$; v_i — мнимая часть v , $v_i = \frac{\eta_i}{\sqrt{\eta_r^2 + 1}}$ и t_0 — толщина кристалла. И для симметричного случая Лауэ

$$\sigma = \frac{\mu}{\gamma_0} \quad \text{и} \quad k = \frac{\mu}{\gamma_0} \frac{|C|}{\sqrt{\eta_r^2 + 1}} \left| \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}} \right| = \pm \frac{(\mu - \mu_e)}{\gamma_0}.$$

Для нецентросимметричного поглощающего кристалла $\left| \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}} \right| \neq 1$. Это указывает сразу на нарушение теоремы Фриделя $R_h \neq R_{\bar{h}}$.

Удобнее рассмотреть характер выражений (12.4.1), положив $\eta_r = 0$, $v_i = 0$, $\chi_h = \chi_{\bar{h}}$, т. е. для угла падения точно под углом Брэгга для центросимметричного кристалла с малым поглощением. Тогда и $v_r = 0$ и $\chi_h/\chi_{\bar{h}} = 1$. В этом случае

$$T(0) = e^{-\frac{\mu t_0}{\gamma_0}} \left[\left(\frac{e^{-\frac{1}{2} k t_0} + e^{\frac{1}{2} k t_0}}{2} \right)^2 - \sin^2 \frac{\pi t_0}{\Delta_0} \right], \quad (12.4.2a)$$

$$R(0) = e^{-\frac{\mu t_0}{\gamma_0}} \left[\left(\frac{e^{-\frac{1}{2} k t_0} + e^{\frac{1}{2} k t_0}}{2} \right)^2 - \cos^2 \frac{\pi t_0}{\Delta_0} \right]. \quad (12.4.2b)$$

Пользуясь уравнениями (12.4.2), легко рассмотреть граничные случаи. Если t_0 мало, первый член в скобке равен единице, и получаем маятниковое решение для полос равной толщины, так как

$$1 - \sin^2 \frac{\pi t_0}{\Delta_0} = \cos^2 \frac{\pi t_0}{\Delta_0}.$$

Если, наоборот, t_0 велико (бормановское прохождение), то от первого члена в квадратных скобках остается только $e^{\frac{\mu - \mu_e}{\gamma_0} t_0}$, которое растет с ростом t_0 . Максимальное значение второго члена в квадратной скобке остается равным единице, и, начиная с неко-

торой толщины кристалла, им можно пренебречь. Тогда окончательно получим:

$$T_0 = R_0 = \frac{1}{4} e^{-\mu_e t_0 / \gamma_0}.$$

Члены $e^{-\frac{1}{2} k t_0}$ и $e^{\frac{1}{2} k t_0}$ соответствуют излучениям от двух центров распространения, и в зависимости от знака k один из этих членов растет, а другой — падает с увеличением толщины кристалла. При малых толщинах, пока амплитуды соответствую-

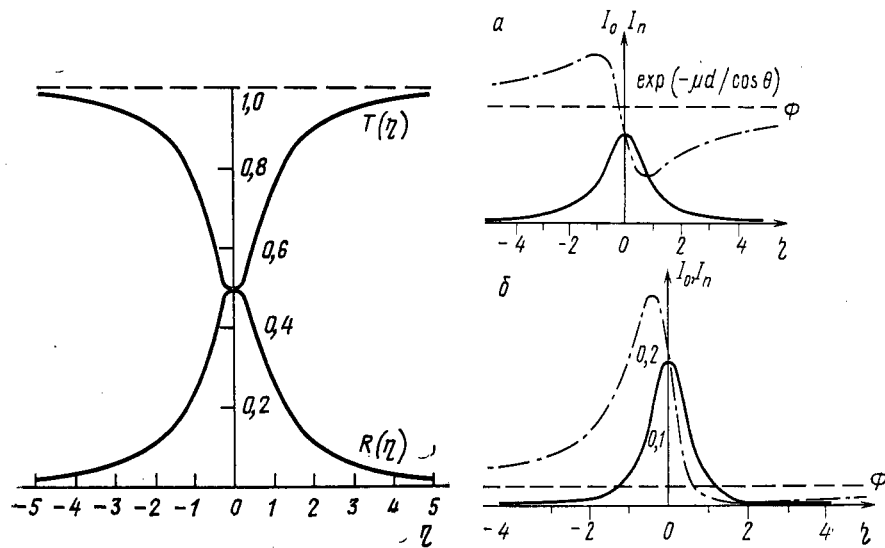


Рис. 122. Кривые $R(\eta)$ и $T(\eta)$ для непоглощающего кристалла

щих волн близки, наблюдается интерференция этих волн (маятниковое решение), при больших толщинах работает уже только один центр распространения и маятниковое решение исчезает.

Уравнения (12.4.1) позволяют рассчитать кривые распределения интенсивности прошедшей и отраженной волн в функции угла отклонения $\Delta\theta$ от точного значения угла Брэгга, или, что практически то же самое, в функции параметра η . Эти кривые для нескольких толщин кристалла изображены на рис. 122—124. (Осциллирующий член при расчете усреднен и принят равным $1/2$.)

Рис. 122 изображает кривые $T(\eta)$, $R(\eta)$ для непоглощающего кристалла, когда $\eta_i = 0$; $\eta_r = \eta$; $\nu_i = 0$; $k = 0$; $\mu = 0$. Видно, что ин-

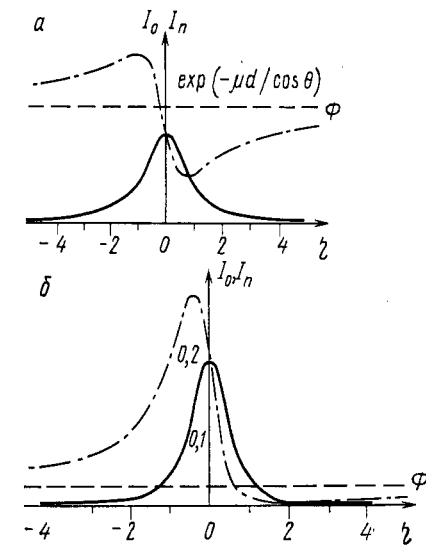


Рис. 123. Интенсивность прошедшего (пунктирная линия) и отраженного (сплошная линия) пучка в зависимости от угла отражения ($T(\eta)$ и $R(\eta)$). Пунктиром нанесена интенсивность прошедшего пучка вне области отражения. Кристалл Si, отражение от плоскости (220) [8]: а — толщина кристалла $d = 0,7$ мм; б — толщина кристалла $d = 2,5$ мм

тенсивность прошедшего пучка в области отражения меньше, чем вне области отражения, а сумма $T(\eta) + R(\mu) = 1$ в соответствии с формулами (12.4.1) и (12.4.2).

Кривые $T(\eta)$ и $R(\eta)$, рассчитанные для реальных кристаллов различной толщины, приведены на рис. 123 и 124. Справа значками Φ отмечены уровни фона, т. е. значения интенсивности прошедшего пучка вне области отражения (или отраженного при нормальном коэффициенте поглощения) для кристалла заданной

толщины t_0 ($\Phi = \mathcal{I}/\mathcal{I}_0 = e^{-\frac{\mu t_0}{\gamma_0}}$). Следует обратить внимание на то, что интенсивность прошедшего (отраженного) луча превышает интенсивность фона при достаточных толщинах кристалла.

Особенности формы кривой $T(\eta)$ для средних толщин кристаллов (рис. 123, а) объясняются присутствием в прошедшем пучке как поля D_{01} , так и D_{02} . С одной стороны, от $\eta_0 = 0$ больше амплитуда поля менее поглощаемого (см. рис. 95). Тогда на кривой $T(\eta)$ появляется максимум. С другой стороны, от $\eta_0 = 0$ больше амплитуда сильно поглощаемого поля и тогда возникает минимум на кривой $T(\eta)$.

Исследование кривых $T(\eta)$ позволяет обнаружить, какая из ветвей дисперсионной поверхности обладает меньшим поглощением.

На рис. 125 приведены кривые $T(\eta)$ из работы [10] для отражений (400) (рис. 125, а) и (200) (рис. 125, б) AsIn. Отчетливо видно, что, в то время как характер распределения интенсивности при отражении от плоскости (400) в AsIn совпадает с таковым для Si, на кривой $T(\eta)$ при отражении от плоскости (200) положение максимума и минимума по отношению к точке $\eta_0 = 0$ обменялись местами, что указывает на изменение знака g_H (см. стр. 227).

Уравнения (12.4.1, а и б) дают форму кривой распределения интенсивности. По площади под этой кривой и высоте ее в максимуме можно определить ширину так называемой кривой качания. Однако предварительно надо рассмотреть, как экспериментально можно получить кривые $T(\eta)$ и $R(\eta)$. Обычно в падающем пучке имеется набор значений углов падения, да и некоторый набор λ , а поэтому это не такая простая задача.

Обычно измерения производят на двойном кристалл-спектрометре, чтобы выделить параллельный пучок падающего излучения (рис. 126). Луч от фокуса трубки падает на первый кристалл K_1 , который должен быть достаточно совершенным, с весьма узкой областью отражения. В процессе измерений кристалл K_2 поворачивается в области отражения и при каждом его положении регистрируется энергия, попадающая в счетчик. Однако пучок, отраженный от кристалла K_1 , не является строго параллельным, поэтому в настоящее время для самых точных исследований используют тройной кристалл-спектрометр или луч, прошедший, по Борману, через толстый кристалл.

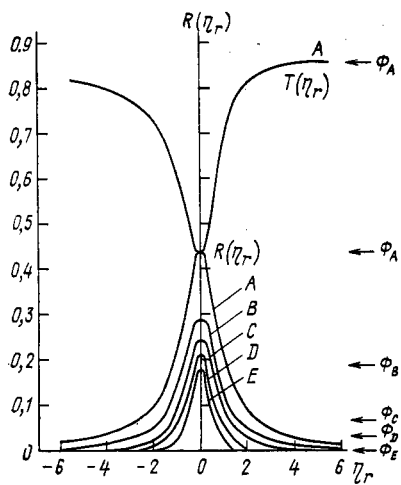


Рис. 124. Кривые интенсивности отражения кристаллов NaCl разной толщины (A, B, C, D, E — соответственно равны $1 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-2}$ и $4 \cdot 10^{-2}$ см), Si- K_{α} -излучение. Стрелками с буквой Φ обозначено значение интенсивности отраженного пучка, если бы коэффициент поглощения был нормальным. Кривая $T(\eta)$ приведена только для толщины A

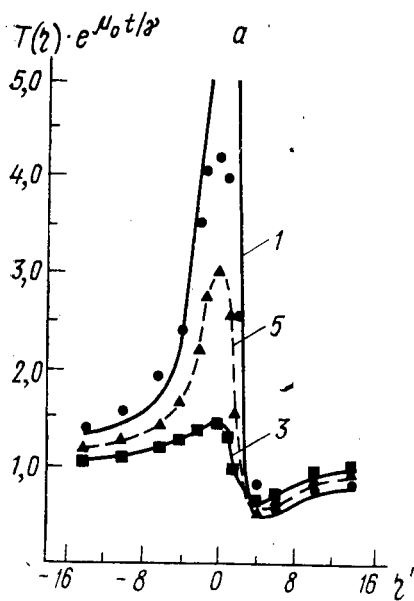
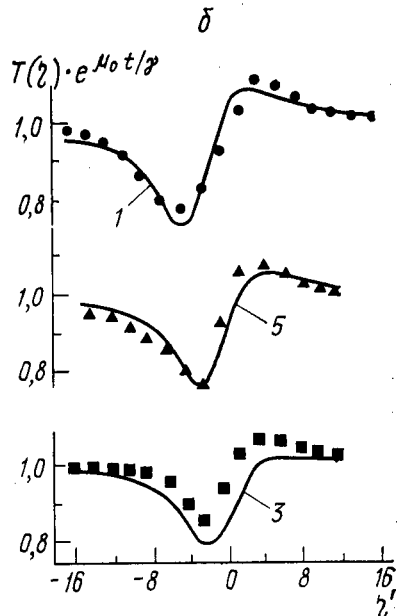


Рис. 125. Нормализованная, т. е. разделенная на $e^{-2\mu_0 t/\chi}$ интенсивность прошедшего пучка при отражении от кристаллов трех толщин: 1 — 170 мк; 5 — 114 мк; 3 — 50 мк. Излучение Mo. Сплошные кривые вычислены по динамической теории. Некоторое снижение экспериментальных точек, по сравнению с теоретической кривой 1 (а), объясняется уменьшением бормановского прохождения за счет наличия в кристалле дефектов (см. [9, гл. 10—11]): а — отражение от плоскости (400); б — отражение от плоскости (200)



Второй трудностью в этих опытах является то, что на форме экспериментально получаемой кривой качания $\phi(\eta)$ существенно сказывается форма кривой отражения от первого кристалла $\Psi(\eta)$. По существу окончательно кривая $\phi(\eta)$ является сверткой двух кривых: кривой $\Psi(\eta)$ и истинной кривой качания второго кристалла $\xi(\eta)$ (см. гл. VII)

$$\phi(\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\eta - x) \xi(x) dx.$$

В результате, получение истинной формы кривой качания является достаточно сложной экспериментальной задачей.

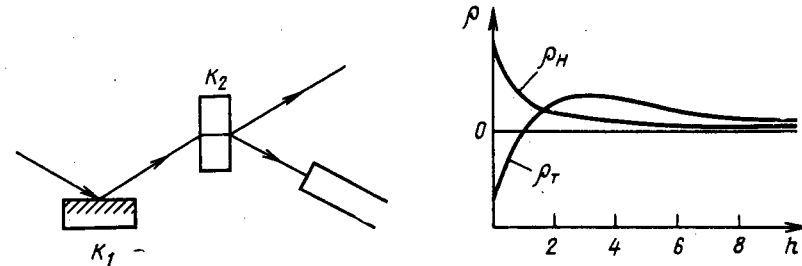


Рис. 126. Схема расположения кристаллов для получения кривой качания на двойном кристалл-спектрометре

Рис. 127. Зависимость интегральной интенсивности ρ_T и ρ_H от h , по Като

6. Интегральная интенсивность в случае Лауэ. В кинематической теории интерференции отражательную способность кристалла характеризуют интегральной интенсивностью

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = \int \mathcal{R}(\theta) d\theta.$$

В динамической теории при решении ряда практических задач, например степени совершенства кристалла, интегральная интенсивность также является весьма полезной характеристикой. К тому же по вышеуказанным причинам корректно измерять значительно легче именно ρ . Выражение для ρ можно получить из формул (12.4.1, а и б) путем их интегрирования по η . Эту задачу впервые решил Като [19], а позднее уточнил Ефимов [13], однако поправочный член [13] играет роль лишь для кристаллов малой толщины.

При подсчете интегральной интенсивности интенсивность при заданном угле падения η принято отсчитывать от линии фона вдали от брэгговского угла отражения. Для отраженного пучка этот фон равен нулю. При подсчете интегральной интенсивности прошедшего пучка, однако, фон будет равен интенсивности пучка, прошедшего тот же путь в кристалле, не находящемся в отражаю-

щем положении. С учетом этого обстоятельства и были получены формулы Като.

Мы не будем приводить здесь эти формулы в общем виде, а запишем лишь выражение для предельного случая толстого центросимметричного кристалла в симметричном случае Лауэ:

$$\rho_T = \frac{|C| \frac{e^2}{mc^2} N \lambda^2}{\sin 2\theta_B} |F_{hr}| \left(\frac{\pi}{8h} \right)^{1/2} e^{-\left(\frac{\mu t_0}{\gamma_0} - h \right)} \times \\ \times \left(1 + \frac{17}{8h} + 5 \frac{41}{128h^2} + \dots \right) \quad (12.4.3a)$$

$$\rho_H = \frac{|C| \frac{e^2}{mc^2} N \lambda^2}{\sin 2\theta} |F_{hr}| \left(\frac{\pi}{8h} \right)^{1/2} e^{-\left(\frac{\mu t_0}{\gamma_0} - h \right)} \times \\ \times \left(1 + \frac{1}{8h} + \frac{9}{2(8h)^2} + \dots \right), \quad (12.4.36)$$

где

$$h = \mu \frac{t_0}{\gamma_0} C \varepsilon; \quad \varepsilon = \frac{F_{hi}}{F_{oi}} = \varepsilon_0 e^{-M}.$$

Величины F_{hr} — действительная и F_{hi} — мнимая часть структурной амплитуды. Множитель $\frac{e^2}{mc^2} \lambda^2 N$ появился из-за замены χ_{hr} на его выражение через F_{hr} . Поляризационный множитель C по-прежнему равен 1 или $\cos 2\theta$. Формулы (12.4.3) строго справедливы для случая толстого кристалла с $h > 6$. Величина $\frac{\mu t_0}{\gamma_0}$ для состояния поляризации с $C=1$ близка к h , так как ε близко к единице, поэтому требование $h > 6$ эквивалентно требованию $\mu t_0 / \gamma_0 > 6$.

Ход изменения ρ_H и ρ_T в функции h во всей области возможных изменений h , т. е. как в области тонкого, так и толстого кристалла, изображен на рис. 127. Видно, что в области тонкого кристалла $\rho_T < 0$ (что соответствует рис. 122 и кривой А на рис. 124), в дальнейшем ρ_T становится больше 0 (что соответствует пунктирным кривым на рис. 123). В области толстого кристалла при $\mu t_0 / \gamma_0 = 6$ разница между ρ_T и ρ_H составляет еще 30% и лишь при $h = 50$ интенсивности ρ_H и ρ_T в пределах ошибок эксперимента (2%) совпадают друг с другом.

Для построения рис. 127 использована полная формула Като, которая здесь не приведена, однако при ее выводе отброшен осциллирующий член в формуле (12.4.1), поэтому она не справедлива для очень тонких кристаллов, для которых $t < \Delta_0$. Поэтому на графике $\rho_h(t)$ не стремится к нулю при $t \rightarrow 0$.

Вспомним, что при сравнении расчета интегральной интенсивности по динамической теории Дарвина и кинематической теории

для случая отражения мы обнаружили существенные расхождения в результатах. В случае динамической теории ρ_H было пропорционально e^2 / mc^2 и F , в то время как из кинематической теории следовало, что $\rho_H \approx \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 F^2$, кроме того, в динамической теории при сложении интенсивностей для лучей двух поляризаций для поляризационного множителя получается выражение $\frac{1 + |\cos 2\theta|}{2}$, а по кинематической $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$. То же различие наб-

людается и в данном случае: так как ρ_H и ρ_T , как видно из формул Като (12.4.3), зависят от e^2 / mc^2 , F и C в первой степени. Можно показать, что для очень тонкого кристалла формулы динамической теории переходят в формулы кинематической теории ([1] в общей литературе ко II части).

В этом случае следует использовать общее выражение для ρ_H и ρ_T , записанное с помощью бесселевых функций. Не приводя этого выражения, мы сошлемся на следующие простые соображения. Если вернуться к выражению (12.4.1), положив t_0 малым, так чтобы первый член в скобках обратился в единицу, мы получим

$$R(\eta) = \frac{e^{-\frac{\mu}{\gamma_0} t_0}}{\eta_r^2 + 1} \sin^2 \left(\frac{\pi t_0}{\Delta_0} \sqrt{\eta_r^2 + 1} \right).$$

При малых t_0 квадрат синуса можно заменить его аргументом и, следовательно, множителем в выражение для R_η войдет $\chi_h^2 C^2$, после интегрирования по η , ρ окажется пропорциональным $F^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 C^2$.

Хорошее совпадение теории Като с экспериментом можно показать, воспользовавшись данными из работы [14] по измерениям интегральной интенсивности в идеальном кристалле меди (рис. 128). По оси абсцисс отложено отношение $\frac{\rho_H}{\rho_T}$, вычисленное теоретически по формуле (12.4.3), а по оси ординат — измеренное для кристаллов разной толщины $\left(\frac{\mu}{\gamma_0} t_0 \right)$ менялось в пределах от 16,9 до 91,5. Полученные точки ложатся на биссектрису координатного угла со средним отклонением в 1%. Кружочками отмечены отражения для симметричного случая (200), а крестиком — для несимметричного отражения (111) по Лауэ.

Для интегральной интенсивности ρ_H уже при $h > 6$ формулу (12.4.36) с точностью до двух процентов можно упростить, записав ее в виде

$$\rho_H = A t_0^{-1/2} e^{-\frac{t_0}{\gamma_0} \mu_e}, \quad (12.4.4)$$

где A есть константа, которую можно получить из формулы (12.4.3). Из (12.4.4) видно, что $\ln \rho_H \sqrt{t_0}$ должен линейно зависеть от толщины кристалла

$$\ln \rho_H \sqrt{t_0} = \ln A - \frac{t_0}{\gamma_0} \mu_e. \quad (12.4.5)$$

На рис. 129 приведена эта зависимость для кристаллов меди, построенная по данным работы [15] и рассчитанная по формулам Като. Такая проверка проводилась и для кристаллов Si и Ge для разных излучений для симметричного и несимметричного случаев

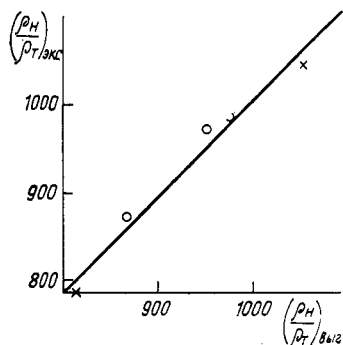


Рис. 128. Сравнение ρ_H/ρ_T , экспериментально измеренных и вычисленных по формулам динамической теории, для кристаллов меди (масштаб по обеим осям увеличен в 10^3 раз)

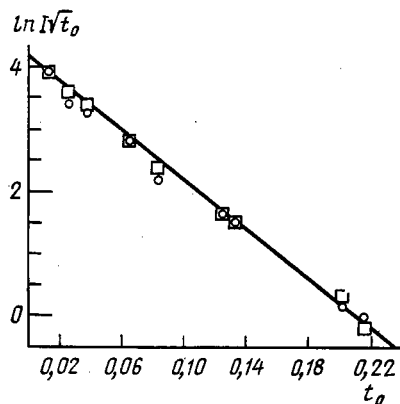


Рис. 129. Экспериментальная проверка линейной зависимости $\ln \rho_H t_1^{1/2}$ от μt для кристалла меди (Cu— K_α -излучение). 1 — интегральная интенсивность отраженного пучка, измеренная в относительных единицах; квадратиками обозначен расчет по формуле Като, кружочками — экспериментальные точки

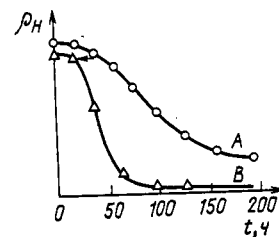
Лауэ. В пределах 4% эксперимент совпадает с теорией. Лучшего совпадения в большинстве случаев требовать нельзя, так как используемые кристаллы не были идеально совершенными. Например, кристаллы меди предварительно облучались нейтронами до доз 10^{17} нейтр/см² для уменьшения их пластичности. Плотность дислокаций в них была $5 \cdot 10^2$. Оказалось, что сравнительно большое число точечных дефектов не сказывается на интегральной интенсивности, но выпадение зародышей новой фазы (выделения) резко меняет интегральную интенсивность, понижая ее.

в. Влияние дефектов некоторого типа на интегральную интенсивность в случае толстого кристалла. Тепловые колебания решетки можно рассматривать как некоторый дефект — смещение атома из атомных плоскостей. Мы видели, что такие смещения

(§ 1, гл. 12) приводят к возрастанию коэффициента поглощения μ_e , а следовательно, к уменьшению интегральной интенсивности бормановского луча. Рост μ_e определяется * уменьшением отношения $\frac{\chi_{th}}{\chi_{to}} = \left(\frac{F_{hi}}{F_{oi}} \right) e^{-M}$, где $\left(\frac{F_{hi}}{F_{oi}} \right)_0$ — отношения мнимых составляющих структурных амплитуд без учета теплового движения (вспомним, что $M=0$ при $F=F_0$).

Аналогично влиянию теплового движения сказывается и наличие точечных дефектов (вакансий, атомов, дислоцированных в междоузлиях, и атомов с другим радиусом, замещающих атомы

Рис. 130. Интегральная интенсивность бормановского отражения для двух кристаллов кремния, содержащих в твердом растворе кислород, в функции времени отжига при температуре 900°C. Кривые A и B относятся к двум кристаллам кремния с различным содержанием кислорода в них



основного компонента в узлах решетки). Все точечные дефекты вызывают смещения атомов из положений равновесия и, следовательно, должны действовать аналогично повышению температуры. В этом случае вместо $M_1 = 8\pi^2 \langle u_{1s}^2 \rangle$ следует написать $M = M_1 + M_2 = 8\pi^2 (\langle u_{1s}^2 \rangle + \langle u_{2s}^2 \rangle)$, где $\langle u_1^2 \rangle$ — среднее смещение атома за счет тепловых колебаний решетки, а $\langle u_2^2 \rangle$ — средние статистические смещения. Однако простой расчет и опыты, проведенные с кристаллами твердых растворов, показали, что $\langle u_2^2 \rangle \ll \langle u_1^2 \rangle$, поэтому для реальных случаев наличия точечных дефектов в совершенных кристаллах вносимые ими изменения в интенсивность бормановского прохождения лежат ниже ошибок эксперимента [22].

Вместе с тем, как показано экспериментально, протяженные субмикроскопические дефекты (выделения) существенно сказываются на интегральной интенсивности. Это хорошо иллюстрирует рис. 130 [23], на котором приведена зависимость интегральной интенсивности кристалла кремния, содержавшего в твердом растворе кислород, в функции времени отжига при $T = 900^\circ\text{C}$. Растворимость кислорода в кремнии при температуре 900°C меньше, чем при температуре 1300°C. Кристалл, насыщенный

* Формула для учета влияния температуры на коэффициент аномального поглощения $\mu_e = \mu(1 - e^{-M})$ выведена без учета неупругого рассеяния рентгеновских лучей на фоновых. В работах [16, 17] показано, что учет этого процесса вносит в μ_e дополнительный небольшой вклад. В [18, 19] оценены величины этих поправок для разных элементов. В [20, 21] в широком интервале температур T измерено $\mu_e = f(T)$ для отражения (220) германия. Экспериментальные результаты прекрасно согласуются с теоретическими расчетами [16, 17].

кислородом при 1350°C до содержания $2 \div 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а затем охлажденный, сохраняет кислород в твердом растворе. Интегральная интенсивность бормановского прохождения для такого кристалла в пределах ошибок эксперимента совпадает с теоретически рассчитанной. Однако в процессе выдержки при 900°C идет распад твердого раствора. Образуются мелкие включения (вероятно, даже невидимые под электронным микроскопом) SiO_2 или просто O_2 . Они вызывают появление упругих напряжений, в результате чего интенсивность падает. Если снова отжечь кристалл при температуре 1350°C — значение интегральной интенсивности снова восстанавливается (отмечено на рисунке стрелками).

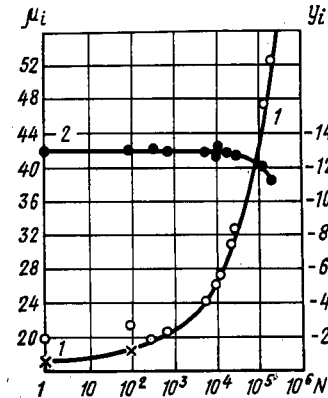
Недавно в работах Дидерикса [24, 25] было показано теоретически, что если точечные дефекты коагулируют, то их влияние на интенсивность становится больше, чем пока они изолированы друг от друга. Это можно объяснить следующим образом. Влияние дефекта на коэффициент аномального поглощения μ_e зависит от $\langle u_2^2 \rangle$. При существовании изолированных точечных дефектов $\langle u_2^2 \rangle = n \langle u_a^2 \rangle$, где n — число дефектов, а $\langle u_a^2 \rangle$ — квадрат смещения, вызванного одним дефектом. Если собрать n дефектов в группы по n_1 дефектов в каждой, то таких групп будет $N = n/n_1$. Групповой дефект (но не слишком большой) вызовет смещение соседних атомов, равное $n_1 u_a$, и средний квадрат $\langle u_q^2 \rangle$ группы запишется как $\langle u_q^2 \rangle = n_1^2 \langle u_a^2 \rangle$. Средний квадрат смещения всех групп $\langle u_q^2 \rangle$ равен $\langle u_2^2 \rangle = N n_1^2 \langle u_a^2 \rangle = n n_1 \langle u_a^2 \rangle$, т. е. будет в n_1 раз больше, чем средний квадрат смещений, вызванных тем же числом точечных дефектов. При дальнейшем росте размера дефектов когерентность смещений нарушается и величина $\langle u_2^2 \rangle$ снова уменьшается, что приводит опять к возрастанию интегральной интенсивности.

Наличие большого числа дислокаций в кристалле приводит к образованию дислокационных стенок и разбиению кристалла на мозаичные блоки. Если блоков много и они разориентированы так, что угол поворота между ними достигает минут, то вероятность какому-либо лучу встретить на своем пути после прохождения через один блок другой, точно так же ориентированный, мала. Другие блоки отражают лучи, либо падающие от других точек фокуса, либо при качании кристалла в другие моменты времени. Это значит, что будут складываться интенсивности рассеяния от всех блоков. Если блок мал, то он рассеивает, как тонкий кристалл, пропорционально $\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2$ и F^2 , и мы получим рассеяние,

описываемое кинематической теорией Лауэ. При этом бормановское аномальное прохождение полностью исчезнет. Если размеры блоков велики, а углы поворота малы (плотность дислокаций меньше, чем в первом случае), мы получаем некоторый промежуточный случай.

Изменение интегральной интенсивности в зависимости от плотности дислокаций при бормановском прохождении впервые была исследована в работах Елистратова и Ефимова [26, 27].

Так как $\ln \rho_H \sqrt{t_0} = \ln A - \mu_e t_0 / \gamma_0$, то из экспериментально определяемых зависимостей $\ln \rho_H \sqrt{t_0} = f(t_0)$ можно найти $\ln A$ и μ_e , которые авторы назвали интегральными характеристиками интегральной интенсивности. Кривые зависимости этих величин от



плотности дислокаций приведены на рис. 131. Легко видеть, что с ростом плотности дислокаций μ_e растет, а интенсивность отражения резко падает. Начиная с плотности дислокации $N = 10^5 \div 10^6$, бормановское прохождение вообще исчезнет. Влияние выделений на интегральную интенсивность было исследовано, например, в работах [28, 29].

Рис. 131. Зависимость коэффициента аномального поглощения (1) и параметра $y_i = \ln A$ (2) от плотности дислокаций N ; N отложено в логарифмическом масштабе

§ 5. Принципиальные схемы топографических методов исследования почти совершенных кристаллов

Интересной, да и важной областью исследования влияния дефектов на картину рассеяния рентгеновских лучей является область промежуточная, где плотность дефектов составляет, например, $10^2 \div 10^4$ дисл./см². Эта область, в которой интегральная интенсивность еще не так чувствительна к плотности дислокаций и дефектов, доступна рентгеновскому исследованию, если рассматривать непосредственно контраст на рентгенограммах.

До настоящего времени не построена полная теория рассеяния для почти совершенных кристаллов. Имеются лишь расчеты для ряда конкретных типов дефектов при введении ряда пренебрежений и допущений [30—35]. Вместе с тем экспериментально показано, что отдельные дефекты, такие, как дислокации, субмикроскопические (видимые лишь в электронный микроскоп) выделения второй фазы, макроскопические упругие напряжения и т. п., существенно искажают картину рассеяния, и, что самое интересное, отдельные дефекты (дислокации, выделения) могут быть обнаружены на рентгенограммах от совершенных кристаллов по появлению контраста — изменению интенсивности на общем фоне отраженного и прошедшего пучков.

Экспериментаторы по виду этого контраста могут иногда однозначно определить природу дефекта, хотя некоторые детали этого контраста остаются до сих пор необъясненными. Возможность обнаружения индивидуальных дефектов привела к появлению новых рентгенографических методов, названных топографическими. Эти методы в настоящее время получили широкое распространение и практическое применение. Мы рассмотрим здесь только их принципиальные схемы.

Все существующие методы можно разделить на три группы.

1. Метод Берга — Баррета [36, 37]* основан на изучении характера рефлекса, отраженного по Брэггу. Принципиальная схема** изображена на рис. 132. На поверхность кристалла падает параллельный пучок монохроматических рентгеновских лучей. Отражающие плоскости изображены пунктиром. Отраженный пучок фиксируется фотопленкой. В такой установке дислокации, находящиеся вблизи поверхности кристалла, будут видны в виде черных полос (если вектор Бургера в дислокации параллелен вектору \mathbf{H} отражающей плоскости). Понять это легко. По существу пучок не является строго параллельным, и в каждой точке фотопленки суммируются лучи от некоторой отражающей поверхности. Дислокация нарушает правильность строения кристалла и, следовательно, уменьшает экстинкцию, т. е. приближает рассеяние этой области к кинематическому рассеянию (интегральная интенсивность которого больше). Требование в $\mathbf{b} \parallel \mathbf{H}$ эквивалентно очевидному требованию того, чтобы смещения атомов, вызванные дислокацией, были перпендикулярны отражающей плоскости. С помощью этого метода лучше всего исследовать не совершенные кристаллы (так как в этом случае мы получаем информацию только об очень тонком поверхностном слое), а кристаллы крупномозаичные, для которых этим методом легко найти границы блоков мозаики и углы между ними. Полученные результаты существенно зависят от расстояния a (источник — кристалл) и b (кристалл — фотопленка).

Представим себе монокристалл с малым включенным в него блоком A слегка другой ориентировки (рис. 133). В этом случае в зависимости от условий опыта можем получить следующие картины на рентгенограмме:

а) $a \gg b$; падающий пучок можно считать параллельным, тогда участок A окажется светлым пятном на общем темном фоне, так как он не находится в отражающем положении (рис. 133, а);

б) $a > b$, но пучок слегка расходящийся; пятно A не выделяется на рентгенограмме; от всего кристалла и участка отражаются по-разному направленные лучи, но все они попадают на

* Впервые подобный метод практически был осуществлен для исследования размеров крупных блоков в монокристаллах NaCl Гогоберидзе [38]; этот метод усовершенствовали ряд авторов [39, 40].

** Обзор возможностей метода дан в [41].

фотопленку в местах, практически совпадающих с зеркальным изображением соответствующих точек на поверхности (рис. 133, б);

в) $a \approx b$; пучок слегка расходящийся, и пленка отодвинута от кристалла, тогда участок A отражает лучи несколько в другом направлении, чем остальные части кристалла, и пятно A смещено на снимке относительно его положения на кристалле (рис. 133, в).

Изменяя условия съемки или индексы отражающей плоскости (отражающая плоскость совсем не должна быть обязательно па-

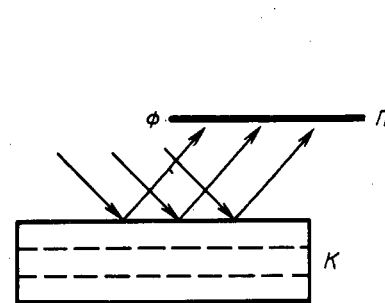


Рис. 132. Принципиальная схема съемки рентгенограмм по методу Берга — Баррета

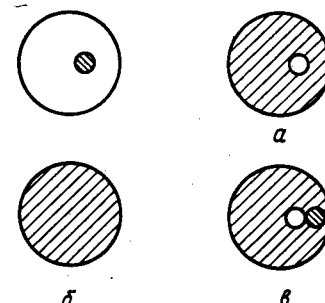


Рис. 133. Схемы рентгенограмм (а, б, в) кристалла с малым включением блоков, полученных по методу Берга — Баррета при разных условиях съемки

раллельна поверхности кристалла), можно определить угол поворота и ось поворота блока A относительно всего кристалла. Возможны видоизменения этого метода с использованием белого излучения (метод Шульце [42]). Требования к геометрии съемки при получаемом разрешении можно найти в [43].

2. Метод Ланга использует случай лауэвского прохождения, причем случай тонкого кристалла. Преимуществом этого метода является прежде всего возможность изучения строения кристалла по всему его сечению, не нарушая его сплошности.

Принципиальная схема установки метода Ланга изображена на рис. 134. Узкий пучок монохроматического света падает на кристалл, вырезанный так, что отражающая плоскость перпендикулярна к поверхности кристалла. На фотопленке регистрируется только отраженный пучок R . Если кристалл не высоко совершенный, на пленке регистрируется строение кристалла в области сечения $ABCD$ *. Такой тип съемки по Лангу носит название секционной топографии [44, 45].

* Если кристалл совершенный, заметный вклад дает в картину в отраженном пучке и область ADE .

В настоящее время больше используется усовершенствованный метод Ланга, получивший название проекционной топографии [46] (рис. 135). Пучок рентгеновских лучей от фокуса трубки проходит систему щелей (почти параллельный пучок). Отраженный от атомной плоскости кристалла K , дифракционный луч падает на фотопленку Φ . Неподвижный экран S выделяет только дифракционный пучок и не пропускает прошедшего. Кристалл и фотопленку синхронно сканируют, так что на фотопленке получается сразу проекция всего кристалла.

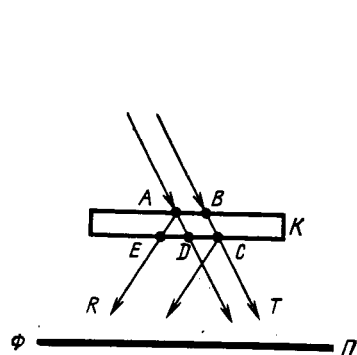


Рис. 134. Принципиальная схема получения секционной топограммы по Лангу

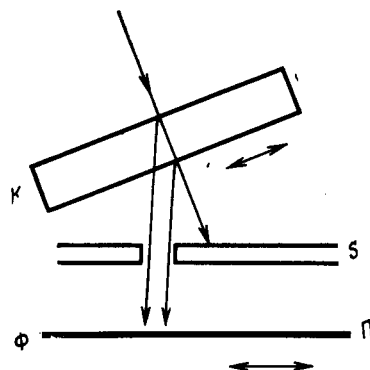


Рис. 135. Схема получения проекционной топограммы

Различие этих двух методов заключается не только в том, что в проекционной топографии получается изображение всего кристалла, а еще и в том, что в процессе сканирования в одно и то же место пленки попадают лучи, идущие под слегка меняющимися углами отражения (в пределах кривой отражения), и интенсивность в отдельных точках проекционной топограммы соответствует интегральному отражению. Ряд иллюстраций усовершенствования метода Ланга и их применения можно найти в работах [47—49].

Анализ рентгенограмм показывает, что дислокации с вектором Буржеса $b \parallel H$ получают в отраженном пучке черными линиями на светлом фоне, если μt меньше единицы. Это опять-таки объясняется эффектом экстинкции. При этой толщине кривые качания $R(\eta)$ и $T(\eta)$ соответствуют рис. 122 и являются дополнительными, поэтому в прошедшем пучке линии дислокации должны быть светлыми. Однако так как съемка, как правило, ведется на смешанном излучении, то излучение белого спектра, не поглощенное тонким кристаллом, вуалирует картину в прошедшем пучке. При росте толщины кристалла ($\mu t \gg 1$) контраст на дислокациях в отраженном пучке меняется, и они становятся видными как белые линии на темном фоне. При этих



Рис. 136. Топограмма по Лангу с пластины Si: а — отражение от плоскости (111); б — отражение от плоскости (220). Так как вектор Буржеса линейных дислокаций имеет направление $[110]$, то на рис. а они не видны и отчетливо видны на рис. б

толщинах уже сказывается эффект Бормана, и дислокации вызывают возрастание коэффициента поглощения.

Сказанное хорошо иллюстрируется фотографиями (рис. 136—138), на которых видны дислокации, границы между зернами, полосы скольжения и интерференционные полосы маятникового решения в углах кристалла, где он являлся клиновидным.

3. Топографический метод исследования качества толстых кристаллов ($\mu t > 6$), основанный на использовании явления Бормана, осуществляется наиболее просто [50]. Не требуется ни точной юстировки кристалла, ни создания почти параллельных

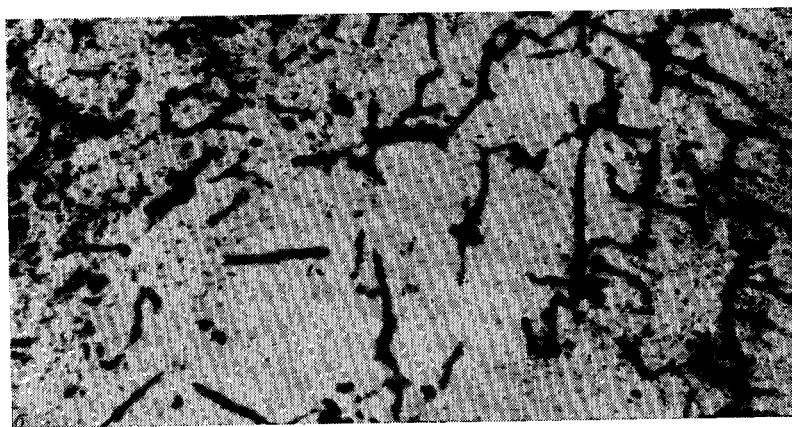


Рис. 137. Кристалл Ge толщиной 0,5 мм снят α — на $\text{Ag-K}\alpha$ -излучении ($\mu t \approx 10$); β — на $\text{W-K}\alpha$ -излучении ($\mu t \approx 1$); сравнение рентгенограмм показывает наличие противоположного контраста

пучков, так как кристалл сам выбирает из расходящегося пучка излучение, падающее на отражающие плоскости под углом брэгговского отражения. Схема метода изображена на рис. 139. От широкого фокуса Φ рентгеновское излучение падает на кристалл K . Пусть отражающая плоскость перпендикулярна поверхности кристалла. Лучи, падающие на кристалл (изображены на рисунке параллельными линиями) под углом Брэгга, проходят почти без поглощения. Все остальное излучение полностью поглощается. На фотопленке Φn , если она расположена, как это показано на рисунке, регистрируются отдельно как прошедший, так

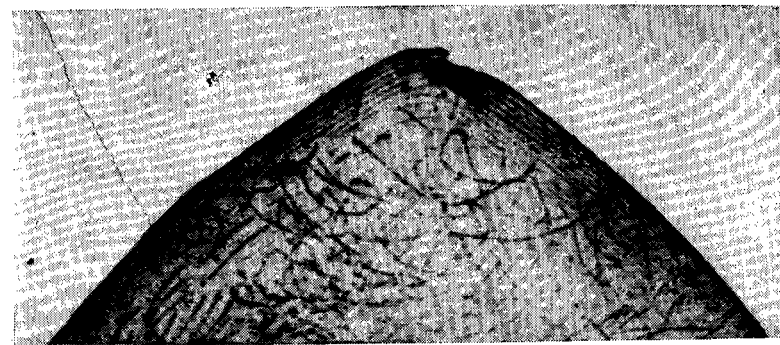


Рис. 138. Топограмма по Лангу, полученная от клиновидной пластинки Si. Хорошо видны дислокации и полосы маятникового решения на краях клина. Гиперболы маятникового решения при сканировании приобретают вид полос, так как при перемещении пучка вдоль клина остаются видимыми лишь следы вершин гипербол

и отраженный пучки. Картины в обоих пучках повторяют друг друга (см. кривые $R(\eta)$ и $T(\eta)$ для кристалла β на рис. 123).

Если на пути лучей появляется область искаженной решетки, например дислокация, то в этой области поглощение возрастает, и на фотопленке как в отраженном, так и в прошедшем пятне появляется белое пятно. Так как картины идентичны, то пленку можно поместить и вплотную к кристаллу, тогда эти картины, просто наложатся друг на друга*.

Трудности при получении топограмм по Борману заключаются в необходимости очень тщательно готовить поверхность образца. Дефекты Φ поверхности могут вызывать появление контраста на пленке. Видимость дефекта на топограмме существенно зависит от глубины залегания дефекта. Хорошо видны лишь дефекты, близкие к выходной поверхности образца. Для возможности наблюдения дислокаций существенно взаимное расположение вектора Бургерса и нормали к отражающей плоскости H . Рентгенограмма, полученная по Борману, на которой видны скопления дислокаций, приведена на рис. 140, а.

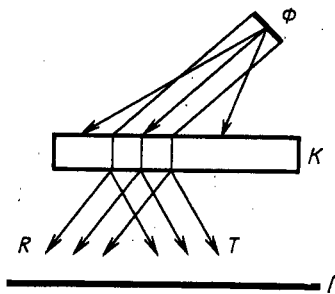


Рис. 139. Схема установки для получения топограмм по Борману

* Для того чтобы усреднить неоднородность интенсивности из разных точек фокуса, можно применить сканирование [51].

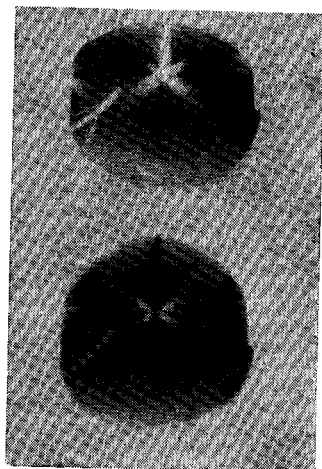


Рис. 140. *а* — рентгенограмма по Борману, полученная от плоскости (220) кристалла Si ($t = 1,63$ мм) на $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении; темные линии — дислокации; на рисунке приведен отпечаток с рентгенограммы, поэтому контраст обращен; *б* — рентгенограмма по Борману от кристалла Ge; кристалл, с узким прорезом слегка упруго деформирован сжатием; наличие упругих напряжений вблизи вершины прореза проявляется в появлении контраста, хорошо видна идентичность R и T рентгенограмм, черная и белая полосы — изображение выреза в кристалле

§ 6. Рентгеновские интерферометры

В настоящее время предложены различные схемы рентгеновских интерферометров на основе методов Брэгга, Лауэ, а также на основе их комбинации. Рассмотрим одну из этих схем [52] (рис. 141, *а*). Падающий пучок проходит через кристалл S (поляризатор), достаточно толстый, чтобы пропустить лишь (по Борману) плоскополяризованную волну. Прошедший и отраженный пучки D_0 и D_h падают на кристаллы M_I , M_{II} (зеркала), проходят через них и снова сходятся на поверхности кристалла-анализатора A . Возникшее поле распространяется через кристалл A и может быть зарегистрировано вне интерферометра (пучки D_0^e и D_h^e). Все четыре части интерферометра вырезаны из верхней части монокристалла и остаются скрепленными на его основе.

Предположим, что зеркала M_I и M_{II} составляют сплошную плоскопараллельную пластинку, расстояние $x_1 = y_2$ и кристалл, из которого сделан интерферометр, идеальный. Тогда для падающего точно под углом Брэгга луча интерферометр будет идеально сбалансирован. Пусть на входной поверхности анализатора в точке A встретятся лучи A_1 и A_2 , прошедшие из точки A_0 без

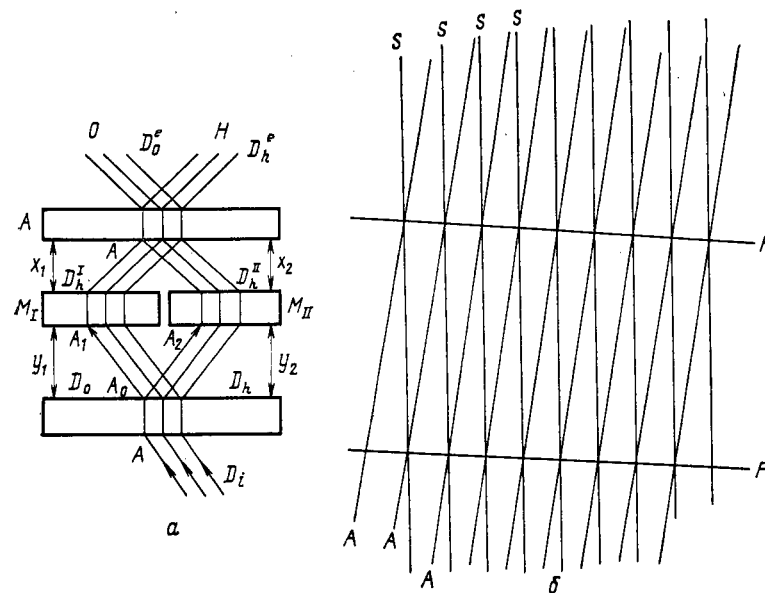


Рис. 141. *а* — схема интерферометра по Бонзе; *б* — картина муара, поясняющая возникновение интерференционных полос при повороте отражающих плоскостей анализатора относительно плоскостей поляризатора

дополнительной разности хода. Распределение амплитуд поля на входной поверхности кристалла A будет повторять распределение амплитуд на выходной поверхности кристалла S , т. е. максимумы амплитуд попадут в промежутки между атомными плоскостями, а узлы поля — на атомные плоскости. В результате через кристалл A пройдет максимум интенсивности и пучки D_h^e и D_0^e будут максимальной интенсивности.

Если представить себе, что анализатор A смещен вдоль нормали к отражающей плоскости на половину межплоскостного расстояния, то максимумы поля попадут на атомные плоскости, поле будет в кристалле A обладать повышенным коэффициентом поглощения и пучки D_h^e и D_0^e будут поглощены. Так как в любом кристалле возможно наличие неоднородностей (за счет выделения примесей при росте кристалла, напряжений, градиента температуры и т. п.), то фактически картина распределения положе-

ний атомных плоскостей в участках кристалла S и A не повторяет полностью друг друга. Это приводит к появлению интерференционных полос на фотопленках, фиксирующих сечения пучков D_h^* и D_0^* (картины муара [53]).

Рассмотрим случай, когда нормали к отражающим плоскостям H_S и H_A поляризатора S и анализатора A повернуты на небольшой угол в плоскости, параллельной входной поверхности кристалла. На рис. 141,6 изображены вертикальными линиями

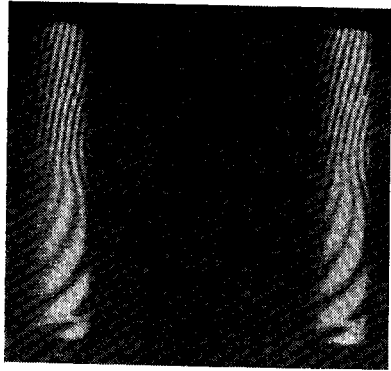


Рис. 142. Картина с интерференционными полосами, полученная в интерферометре типа Бонзе (П. А. Безарганян, Ф. О. Эйраджян)

(220) от кристалла Si, $\Lambda_R = 4$ мм при $\varphi = 0,01''$, поэтому с помощью такого интерферометра легко измерять углы поворота порядка $10^{-3}''$.

Рассмотрим случай изменения величины межплоскостного расстояния при переходе от поляризатора S к анализатору A на $\Delta d = d_A - d_S$ при сохранении параллельности атомных плоскостей. Легко видеть, что при наложении таких систем плоскостей получим нониус. Тогда светлые интерференционные полосы получатся в тех местах, где следы атомных плоскостей обеих систем совпадут, а следовательно, на расстоянии $\Lambda_D = m d_A = (m + 1) d_S$, откуда

$$\Lambda_D = \frac{d_A d_S}{\Delta d}.$$

Из этого соотношения видно, что $\Delta d/d$ в этом методе определяется с чрезвычайно большой точностью.

При $\Lambda_D = 1$ см $\Delta d/d \approx 10^{-8}$. Конечно, это означает не то, что мы с такой точностью измеряем расстояние между соседними атомными плоскостями, а то, что среднее расстояние по всему

кристаллу выдерживается с такой степенью точности (кристалл идеальный). Интерференционные полосы, вызванные изменением межплоскостного расстояния, параллельны направлению атомных плоскостей и поэтому на фотоснимке являются вертикальными. При наличии изменения d и наклона атомных плоскостей направление интерференционных полос изменяется. Сообщая кристаллу A поворот определенного знака, по наклону интерференционных полос можно определить знак Δd . Таким образом, можно измерить весьма малые изгибы или изменения межплоскостных расстояний, или смещения, создаваемые в анализаторе за счет нагревания его или механических усилий (для этого пластина A соединена с остальной частью кристалла лишь тонкой перемычкой). Присутствие в образце (например, анализаторе A) каких-либо дефектов приводит к искажению интерференционных полос и таким образом эти дефекты могут быть обнаружены.

Интерферометр может быть использован и для точного определения показателя преломления. Для этого следует поместить в одно из его плеч исследуемый образец. Возможно также исследование качества тонких пленок по виду интерференционной картины. Тогда их также помещают в одно из плеч интерферометра.

Возникает вопрос, с какой точностью должна выдерживаться толщина зеркал M_I и M_{II} и их положение при изготовлении интерферометра. Следует отметить, что при одинаковой толщине пластин M_I и M_{II} их не обязательно помещать на одной линии. Просто из условия параллелограмма следует, что интерферометр будет съюстирован, если расстояния $x_1 = y_2$ и $x_2 = y_1$. Если толщины пластин M_I и M_{II} не одинаковы и они отличаются на Δt , то, очевидно, возникает дополнительная разность хода порядка $(n-1)\Delta t$. (Здесь n — показатель преломления материала, из которого сделан кристалл.) Очевидно, если эта разность значительно меньше, чем λ , то это не вносит искажений в интерференционную картину. Если потребовать, чтобы $(n-1)\Delta t < \lambda/10$, то, так как $(n-1)$ — величина порядка 10^{-5} , для допустимой ошибки в Δt получим 10^{-4} см, т. е. требования к точности изготовления вполне приемлемы.

Приложение

ПЕРЕХОД ОТ КООРДИНАТ НА ПЛЕНКЕ К КООРДИНАТАМ В ОБРАТНОМ ПРОСТРАНСТВЕ И ОБРАТНО

Исследование диффузных эффектов в настоящее время достаточно часто проводят фотометодом: получают рентгенограммы от неподвижных монокристаллов, используя монохроматическое или отфильтрованное излучение. Монокристалл последовательно поворачивают на 1—2° и таким образом проходят достаточно большой объем обратного пространства. Отмечая положение какого-либо диффузного пятна на различных рентгенограммах, восстанавливают его форму в обратном пространстве. Для проведения подобной операции необходимо перейти от координат на пленке к координатам в обратном пространстве.

Выберем прямоугольную систему координат, связанную с пленкой и кристаллом таким образом, чтобы ось z совпадала с направлением первичного пучка s_0 , а ось x с осью, относительно которой поворачивается кристалл (рис. 143).

Будем рассматривать точку A на пленке с координатами X, Y . В связи с тем что используется правовинтовая система координат, на пленке ось X есть вертикальная ось, а ось Y — горизонтальная. Правый верхний квадрант пленки есть квадрант положительных значений X и Y . При переходе в другие квадранты изменяются знаки у координат X и Y . Пусть рассеянный луч s_1 , падающий в эту точку, составляет углы α, β и γ с осями координат системы x, y, z . Вектор $s_1 - s_0$ есть вектор рассеяния, связанный с координатами ξ, η, ζ точки обратного пространства, давшей отражение в точку A , известным соотношением:

$$s_1 - s_0 = \lambda(\xi a^* + \eta b^* + \zeta c^*). \quad (1)$$

Из соотношения (1) ясно, что величины $\lambda \xi a^*$, $\lambda \eta b^*$ и $\lambda \zeta c^*$ есть просто разности проекций единичных векторов s_1 и s_0 на оси координат a^*, b^* и c^* . Проекции этих векторов на оси x, y, z соответственно равны $\cos \alpha, \cos \beta$ и $\cos \gamma$ для вектора s_1 , и 0, 0, 1 для вектора s_0 .

В общем случае оси a^*, b^* и c^* кристалла могут быть произвольным образом повернуты относительно осей x, y, z . Тогда, воспользовавшись правилом преобразования координат при повороте осей, получим выражения

$$\lambda a^* \xi = \cos \alpha \cos \varphi_1 + \cos \beta \cos \varphi_2 + \cos \gamma \cos \varphi_3 - \cos \varphi_3,$$

$$\lambda b^* \eta = \cos \alpha \cos \psi_1 + \cos \beta \cos \psi_2 + \cos \gamma \cos \psi_3 - \cos \psi_3,$$

$$\lambda c^* \zeta = \cos \alpha \cos \tau_1 + \cos \beta \cos \tau_2 + \cos \gamma \cos \tau_3 - \cos \tau_3,$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ — углы, образованные осями x, y, z с осью a^* , ψ_1, ψ_2, ψ_3 — углы, образованные теми же осями с осью b^* , и τ_1, τ_2, τ_3 — с осью c^* . Величины $\cos \alpha, \cos \beta$ и $\cos \gamma$ легко выражаются через координаты точки A на пленке.

Съемка на плоскую пленку (рис. 143). Расстояние от кристалла до центра пленки равно D ; $OA = \sqrt{D^2 + X^2 + Y^2}$. Обозначим OA через Q , тогда

$$\cos \alpha = \frac{X}{OA} = \frac{X}{Q}, \quad \cos \gamma = \frac{D}{OA} = \frac{D}{Q},$$

$$\cos \beta = \frac{Y}{OA} = \frac{Y}{Q}.$$

Если используется метод эпиграмм, то

$$\cos \gamma = -\frac{D}{OA} = -\frac{D}{Q}.$$

Съемка на цилиндрическую пленку (рис. 144). Радиус кассеты — R .

$$OB = R, \quad AB = X, \quad OA = \sqrt{X^2 + R^2} = P, \quad Y = R \cdot \mu.$$

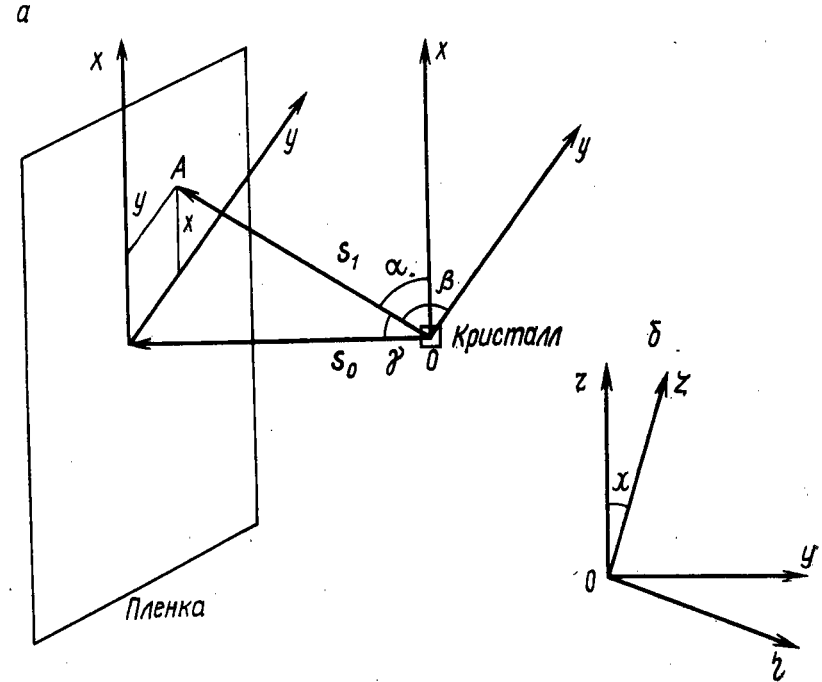


Рис. 143

Для расчета углов β и γ воспользуемся формулой для прямоугольных сферических треугольников

$$\cos \alpha = \frac{X}{P},$$

$$\cos \beta = \cos \nu \cos (90^\circ - \mu) = \frac{R}{Q} \sin \frac{Y}{Q},$$

$$\cos \gamma = \cos \nu \cos \mu = \frac{R}{P} \cos \frac{Y}{R}.$$

Получим окончательные формулы для некоторых частных случаев.

Вдоль оси x идет ось 4-го порядка, относительно которой последовательно поворачивается кристалл. Если смотреть на кристалл сверху, то поворот происходит по часовой стрелке от положения, при котором ось ξ совпадала с первичным пучком, т. е. с осью z . Угол поворота χ . Тогда

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= 0, & \varphi_2 &= 90^\circ, & \varphi_3 &= 90^\circ, \\ \psi_1 &= 90^\circ, & \psi_2 &= \chi, & \psi_3 &= \chi + 90^\circ \\ \tau_1 &= 90^\circ, & \tau_2 &= 90^\circ - \chi; & \tau_3 &= \chi\end{aligned}$$

и для плоской пленки

$$\begin{aligned}\frac{\lambda}{a} \xi &= \frac{X}{Q}, \\ \frac{\lambda}{a} \eta &= \frac{Y}{Q} \cos \chi + \frac{D}{Q} \cos (90^\circ + \chi) - \cos (90^\circ + \chi) = \\ &= \frac{Y}{Q} \cos \chi - \left(\frac{D}{Q} - 1 \right) \sin \chi, \\ \frac{\lambda}{a} \zeta &= \frac{Y}{Q} \cos (90^\circ - \chi) + \frac{D}{Q} \cos \chi - \cos \chi = \frac{Y}{Q} \sin \chi + \left(\frac{D}{Q} - 1 \right) \cos \chi.\end{aligned}$$

Для цилиндрической пленки

$$\begin{aligned}\frac{\lambda}{a} \xi &= \frac{X}{P}, \\ \frac{\lambda}{a} \eta &= \frac{R}{P} \sin \frac{Y}{R} \cos \chi - \left(\frac{R}{P} \cos \frac{Y}{R} - 1 \right) \sin \chi, \\ \frac{\lambda}{a} \zeta &= \frac{R}{P} \sin \frac{Y}{R} \sin \chi + \left(\frac{R}{P} \cos \frac{Y}{R} - 1 \right) \cos \chi.\end{aligned}$$

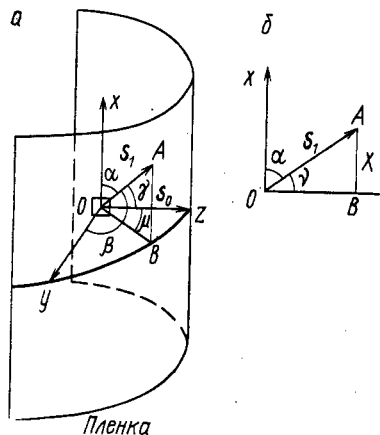


Рис. 144

Осью вращения кристалла является ось 2-го порядка, т. е. направление 110. В исходном положении ось ζ (направление 001) совпадает с первичным пучком, т. е. с осью z . Кристалл поворачивается по часовой стрелке, если смотреть на него сверху; угол поворота χ . При таком повороте углы между осями ξ и x и осями η и y остаются неизменными и равными 45° (см. рис. 144 а). Тогда

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= 45^\circ; & \cos \varphi_2 &= \cos 45^\circ \cos (180^\circ - \chi); & \cos \varphi_3 &= \cos 45^\circ \cos (90^\circ - \chi), \\ \psi_1 &= 45^\circ; & \cos \psi_2 &= \cos 45^\circ \cos \chi; & \cos \psi_3 &= \cos 45^\circ \cos (90^\circ + \chi), \\ \tau_1 &= 90^\circ; & \tau_2 &= 90^\circ - \chi; & \tau_3 &= \chi.\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}\cos \varphi_1 &= \frac{\sqrt{2}}{2}; & \cos \varphi_2 &= -\frac{\sqrt{2}}{2} \cos \chi; & \cos \varphi_3 &= \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \chi, \\ \cos \psi_1 &= \frac{\sqrt{2}}{2}; & \cos \psi_2 &= \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \chi; & \cos \psi_3 &= -\frac{\sqrt{2}}{2} \sin \chi, \\ \cos \tau_1 &= 0; & \cos \tau_2 &= \sin \chi; & \cos \tau_3 &= \cos \chi\end{aligned}$$

и для плоской пленки

$$\begin{aligned}\frac{\lambda}{a} \xi &= \frac{X}{Q} \frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{Y}{Q} \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \chi + \frac{D}{Q} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \chi - \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \chi = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left[\frac{X}{Q} - \frac{Y}{Q} \cos \chi + \left(\frac{D}{Q} - 1 \right) \sin \chi \right]; \\ \frac{\lambda}{a} \eta &= \frac{\sqrt{2}}{2} \left[\frac{X}{Q} + \frac{Y}{Q} \cos \chi - \left(\frac{D}{Q} - 1 \right) \sin \chi \right]; \\ \frac{\lambda}{a} \zeta &= \frac{Y}{Q} \sin \chi + \left(\frac{D}{Q} - 1 \right) \cos \chi.\end{aligned}$$

Аналогичные выражения просто получить и для цилиндрической пленки.

При изучении диффузных эффектов на монокристаллах дифрактометрическим методом возникает обратная задача: определенным образом вырезанный монокристалл и счетчик дифрактометра установить так, чтобы была зафиксирована интенсивность рассеяния в заданной точке обратного пространства.

Пусть монокристалл вырезан так, что к его рабочей поверхности перпендикулярно направление $[hk0]$, на дифрактометре он установлен так, что ось $[001]$ совпадает с осью гониометра. Тогда в экваториальной плоскости дифрактометра лежит плоскость $\xi\eta$ обратной решетки, на которой и будет проводиться изучение распределения интенсивности.

На рис. 145 изображена плоскость $\xi\eta$ обратной решетки кубического границентрированного кристалла, отмечены след рабочей поверхности монокристалла и перпендикуляр к ней. Пусть регистрируется интенсивность в точке ξ_1, η_1 . Тогда угол между первичным пучком s_0 и отраженным пучком s_1 , попадающим в счетчик, как обычно, равен 2θ , и может быть найден из соотношения

$$2 \sin \theta_1 = \frac{\lambda}{a} \sqrt{\xi_1^2 + \eta_1^2}.$$

Угол i между поверхностью образца и первичным пучком равен

$$i_1 = 90^\circ - \left(\frac{180^\circ - 2\theta}{2} - \psi \right) = \theta + \psi,$$

где ψ — угол между вектором рассеяния $s_1 - s_0$ и нормалью $hk0$ к поверхности образца

$$\cos \psi = \frac{h\xi + k\eta}{\sqrt{h^2 + k^2} \sqrt{\xi^2 + \eta^2}}.$$

Если изучаемая точка с координатами ξ, η лежит левее нормали к поверхности образца, то $i = \theta - \psi$, а θ и ψ по-прежнему определяются из соответствующих уравнений.

Из рис. 145 видно, что при заданном положении образца (i фиксировано) рассеяние может быть зарегистрировано от всех точек обратной решетки, лежащих на сфере отражения, при условии, что для них $2\theta > i$.

Общая

1. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., ИЛ, 1950.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., Физматгиз, 1961.
3. Вустер У. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в кристаллах. М., ИЛ, 1963.
4. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., «Наука», 1967.
5. Жданов Г. С. Основы структурного анализа. М., Гостехиздат, 1940.
6. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., ГТТИ, 1952.
7. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. М., Metallurgizdat, 1967.
8. Warren B. E. X-ray diffraction. N. Y., 1969.
9. Вильсон А. Оптика рентгеновских лучей. М., ИЛ, 1951.

Специальная

Глава 1

1. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей (приложение). М., ИЛ, 1950.
2. Templeton D. H. — «Inter. Tables for X-ray Cryst.», 1962, v. 8, p. 213.
3. Dauben C. H., Templeton D. H. — «Acta cryst.», 1955, v. 8, p. 841.

Глава 2

1. Миркин Л. М. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
2. Freeman E. — «Phys. Rev.», 1959, v. 113, N 1, p. 176.

Глава 4

1. Batterman B. W., Chipman D. — «Phys. Rev.», 1962, v. 127, p. 690.
2. Paskin A. — «Acta cryst.», 1957, v. 10, p. 667.
3. Иверонова В. И., Звягина А. П., Айбиндер Б. Ю. — ФММ, 1962, т. 14, с. 141.
4. Amoros J., Amoros M. Molecular crystals; their transforms and diffuse scattering. N. Y., 1968.
5. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А., Попова И. И., Свешников С. В. — «Кристаллография», 1967, т. 12, с. 888.
6. Schwartz M., Muldauger L. — «J. Appl. Phys.», 1958, v. 29, S. 1561.
7. Laval J. B. — «Soc. Franc. Miner.», 1939, v. 62, S. 137.
8. Born M., Beglic G. H. — «Proc. Roy. Soc.», 1946, v. A188, p. 179.
9. Cole H. G. — «J. Appl. Phys.», 1953, v. 24, p. 482.
10. Walker C. W. — «Phys. Rev.», 1956, v. 103, p. 547.
11. Иверонова В. И., Звягина А. П., Парангтопо А. — «Кристаллография», 1968, т. 13, с. 322.

12. Семеновская С. В., Уманский Я. С. — ФТТ, 1964, т. 6, № 10, с. 2963.
13. Бублик В. Т., Смирнов И. С. — «Кристаллография», 1971, т. 16, с. 4.
14. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. — «Кристаллография», 1962, т. 7, с. 616.
15. Warren B. E. — «Acta cryst.», 1953, v. 6, p. 803.
16. Borie B. — «Acta cryst.», 1961, v. 14, p. 566.

Глава 5

1. Ogawa A. A. — «Proc. Intern. Symposium on Order — Disorder Transformation Alloys.», 1973, с. 240.
2. Warren B. E. X-ray diffraction. N. Y., 1969.
3. Wilson A. — «Proc. Roy. Soc.», 1943, v. A181, p. 360.
4. Иверонова В. И., Минаев А. И., Силонов В. М. — ФММ, 1972, т. 33, с. 978.
5. Huang K. — «Proc. Roy. Soc.», 1947, v. A190, p. 102.
6. Warren B. E., Averbach B. L., Roberts B. W. — «J. Appl. Phys.», 1951, v. 22, p. 1493.
7. Borie B. — «Acta cryst.», 1957, v. 10, p. 89.
8. Кривоглаз М. А. — ФММ, 1960, т. 10, с. 169; Кривоглаз М. А., Тихонова Е. А. — «Укр. физ. журн.», 1958, т. 3, с. 297.
9. Кацнельсон А. А. — «Кристаллография», 1965, т. 10, с. 330.
10. Iveronova V. I., Katsnelson A. A. — «Proc. Intern. Symposium on Order — Disorder Transformation Alloys.», 1973, p. 306.
11. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. М., «Наука», 1977.
12. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. — ФММ, 1965, т. 19, с. 686.
13. Скаков Ю. А., Глезер А. М. Металловедение и термическая обработка. — ВИНТИ, 1975, т. 9, с. 5.

Глава 6

1. Гинье А. Неоднородные металлические твердые растворы. М., ИЛ, 1962.
2. Kratky O. Z. — «Z. Electrochemie», 1954, v. 59, p. 49.
3. Ровинский Б. М. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1953, т. 17, с. 333.
4. Калихман В. Л., Уманский Я. С. — «Заводская лабор.», 1961, т. 27, с. 691.
5. Терминасов Ю. С., Тузов Л. В. — УФН, 1964, т. 83, с. 222.
6. Порай-Кошиц Е. А. — УФН, 1949, т. 61, с. 600.
7. Warren B. E. — «J. Appl. Phys.», 1959, v. 30, p. 1111.
8. Warren B. E. — «Acta cryst.», 1956, v. 9, p. 301.

Глава 7

1. Лысак Л. И. — В сб.: Вопросы физики металлов и металловедения, 1954, вып. 5, с. 45.
2. Крылов В. Д. — «Кристаллография», 1963, т. 7, с. 486.
3. Иверонова В. И., Осипенко Н. Н. — «Заводская лабор.», 1965, т. 31, с. 1349.
4. Warren B. E., Averbach B. L. — «J. Appl. Phys.», 1950, v. 21, p. 595; 1952, v. 23, p. 497; Уоррен Б. — «Усп. физ. мет.», 1963, т. 5.
5. Пинес Б. Я. Острофокусные трубки и прикладной рентгеноструктурный анализ. М., ГТТИ, 1955.
6. Сб. «Рентгенография в физическом металловедении». М., Metallurgizdat, 1961.
7. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронномикроскопический анализ металлов. М., «Металлургия», 1970.

8. Хачатурян А. Г. — «Кристаллография», 1959, т. 4, № 5, с. 646.
9. Каган А. С. — «Кристаллография», 1970, т. 16, с. 696.
10. Mitra G. B. — «Acta cryst.», 1964, v. 17, p. 765.

Глава 8

1. Белов Н. Д. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947.
2. Жданов Г. С., Миневрина З. В. — ЖЭТФ, 1945, т. 15, с. 655.
3. Васильев Д. М., Смирнов Б. И. — УФН, 1961, т. 73, с. 503.
4. Уоррен Б. — «Усп. физ. мет.», 1963, т. 5; Warren B. E., Warko is E. P. — «Acta met.», 1955, v. 3, p. 433.
5. Paterson M. S. — «J. Appl. Phys.», 1952, v. 23, p. 865.
6. Вильсон А. Оптика рентгеновских лучей. М., ИЛ, 1951.
7. Wilson A. — «Proc. Roy. Soc.», 1942, v. A180, p. 277.
8. Hirsh P. B., Ott H. M. — «Acta cryst.», 1957, v. 10, p. 447.
9. Guentert O. G., Warren B. E. — «J. Appl. Phys.», 1958, v. 29, p. 40.
10. Warren B. E. X-ray diffraction. N.Y., 1969.
11. Guinier A. — «Acta met.», 1955, v. 3, p. 510.
12. Нестеренко Е. Г., Чуистов К. В. — «Кристаллография», 1965, т. 10, с. 324.
13. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., «Наука», 1967.
14. Wilson A. J. — «Acta cryst.», 1952, v. 5, p. 318.
15. Suzuki T., Willis B. T. M. — «Nature», 1956, v. 177, p. 712.
16. Кривоглаз М. А., Рябошапка К. П. — ФММ, 1963, т. 15, с. 18.
17. Кривоглаз М. А., Рябошапка К. П. — ФММ, 1963, т. 16, с. 641.
18. Кривоглаз М. А. — ФММ, 1960, т. 9, с. 641.
19. Гитцгарц М. И. — «Металлофизика», 1974, вып. 51.
20. Граевская Я. И., Звягина А. П., Иверонова В. И. — ФММ, 1977, т. 44, с. 209.

Литература ко второй части

Общая

1. Laue M. Röntgenstrahlinterferenzen. Frankfurt am Main, 1960.
2. Zachariasen W. H. Theory of X-ray diffraction in cryst. N. Y., 1945.
3. Боровских А. Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований. Изд-во МГУ, 1956.
4. Battermann B. W., Cole H. — «Rev. Mod. Phys.», 1964, v. 36, p. 681.
5. James R. M. — «Solid state Phys.», 1963, v. 15, p. 53.
6. Authier A. — «Acta geologica Bratislava», 1968, v. 14, p. 11.
7. Пинскер З. Г. Динамическая теория рассеяния рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М., «Наука», 1974.
8. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. Под редакцией А. М. Елистратова. М., «Мир», 1965.
9. Takagi S. — «Acta cryst.», 1962, v. 15, p. 1311; «J. Phys. Soc. Japan», 1969, v. 26, p. 1239.
10. Bethe H. A. — «Ann. Phys.», 1928, v. 8, p. 55.
11. Howie A., Whelan M. I. — «Proc. Eur. Reg. Cong. on Electron Microscopy», 1960, v. 1, p. 194; «Proc. Roy. Soc.», 1961, v. A263, p. 217.
12. Хирш П. Б., Хови А., Никольсон Р. Б. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., «Мир», 1968.
13. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М., «Мир», 1968.
14. Cowley J. M. — «Acta Jeologica Bratislava», 1968, v. 14, p. 87.
15. Пинскер З. Г. Дифракция электронов. М.—Л., 1949.
16. Жданов Г. С. Основы структурного анализа. М., Гостехиздат, 1940.

Специальная

Глава 9

1. Darwin C. G. — «Phil. Mag.», 1914, v. 27, p. 315.
2. Darwin C. G. — «Phil. Mag.», 1914, v. 27, p. 675.
3. Zachariasen W. H. — «Acta cryst.», 1963, v. 16, p. 1139.
4. Козлов О. М., Кузнецов А. В. — «Кристаллография», 1967, т. 12, с. 620.
5. Lang A. R. — «Proc. Phys. Soc.», 1953, v. B66, p. 1003.
6. Ekstein H. — «Phys. Rev.», 1951, v. 838, p. 721.
7. Батсцурь Д., Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. — «Кристаллография», 1959, т. 4, с. 214.

Главы 10 и 11

1. Ewald P. P. — «Ann. Phys.», 1916, v. 49, p. 117; 1917, v. 54, p. 519.
2. Ewald P. P. — «Fortschritte d. Chem.», 1925, v. 18, p. 494.
3. Laue M. — «Ergebnexant Naturwiss.», 1931, v. 10, p. 133.
4. Kohler M. — «Ber. sitz.», 1935, p. 334.
5. Kohler M. — «Ann. Phys.», 1933, v. 18, p. 265.
6. James R. W. — «Solide Stat. Phys.», 1963, v. 15, p. 53.
7. Authier A. — «Acta geologica Bratislava», 1968, v. 14, p. 11.
8. Authier A. — «Advancis in structure research by diffraction methods», 1970, v. 3, p. 1.
9. Beech I. A., Meieran E. S. — «Phys. Rev.», 1969, v. 179, p. 732.

Глава 12

1. Borrmann J. — «Phys. Z.», 1941, v. 42, p. 157.
2. Borrmann J. — «Phys. Z.», 1950, v. 127, p. 297.
3. Laue M. — «Acta cryst.», 1952, v. 5, p. 619.
4. Wagenfeld J. — «J. Appl. Phys.», 1962, v. 33, p. 2907.
5. Пинскер З. Г. — «Кристаллография», 1970, т. 15, с. 658.
6. Kato N., Lang A. R. — «Acta cryst.», 1959, v. 12, p. 787.
7. Authier A. — «Acta geologica Bratislava», 1968, v. 14, p. 11.
8. Kato N. — «Acta geologica Bratislava», 1968, v. 14, p. 43.
9. Kato N. — «J. Appl. Phys.», 1968, v. 39, p. 225; p. 2231.
10. Homma S., Ando J. a Kato N. — «J. Phys. Soc. Japan», 1966, v. 21, p. 1160.
11. James R. W. — «Solide State Phys.», 1963, v. 15, p. 53.
12. Kato N. — «J. Phys. Soc. Japan», 1955, v. 10, p. 46.
13. Ефимов О. Н., Ковьев Э. К., Коровин Л. И. — «Phys. stat. sol.», 1969, v. 35, p. 455.
14. Niclow B. M., Sherial F. A., Young F. W. — «Phys. Rev.», 1965, v. A137, p. 1417.
15. Baldwin T. O., Young F. W., Merlini A. — «Phys. Rev.», 1967, v. A163, p. 591.
16. Афанасьев А. М., Каган Ю. М. — ЖЭТФ, 1967, т. 52, с. 191.
17. Афанасьев А. М., Каган Ю. М. — «Acta cryst.», 1968, v. A24, p. 162.
18. Кон В. Г. — «Кристаллография», 1970, т. 15, с. 20.
19. Sano Kohtaka H. — «J. Phys. Soc. Japan», 1969, v. 27, p. 1254.
20. Ефимов О. Н. — «Phys. stat. sol.», 1967, v. 22, p. 297.
21. Ефимов О. Н., Кютт Д. Н. — ФТТ, 1969, т. 11, с. 283.
22. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А., Кисин В. И. — ФТТ, 1969, т. 11, с. 3154.

23. Patel J. R., Batterman B. W. — «J. Appl. Phys.», 1963, v. 34, p. 2716.
24. Dederichs P. H. — «Phys. stat. sol.», 1967, v. 23, p. 377.
25. Dederichs P. H. — «Phys. Rev.», 1970, v. B1, p. 1306.
26. Елистратов А. М., Ефимов О. Н. — ФТТ, 1962, т. 4, с. 9.
27. Ефимов О. Н. — ФТТ, 1963, т. 5, с. 1466.
28. Ефимов О. Н., Шейхет Э. Г. — ФТТ, 1970, т. 12, с. 2250.
29. Альтшулер В. М., Рычкова С. В. — ФТТ, 1968, т. 10, с. 332.
30. Kato N. — «Acta cryst.», 1963, v. 16, p. 276.
31. Penning P., Polder D. — «Phil. Res. Repts.», 1961, v. 16, p. 414.
32. Penning P. — «Phil. Res. Repts. Suppl.», 1966, v. 5.
33. Слободетский И. Ш., Чуховский Ф. Н., Иденбом В. Л. — «Письма в ЖЭТФ», 1968, т. 8, с. 90.
34. Authier A., Simon D. — «Acta cryst.», 1968, v. A24, p. 517.
35. Слободетский И. Ш., Чуховский Ф. Н. — «Кристаллография», 1970, т. 15, с. 1101.
36. Berg W. Z. — «Z. Krust.», 1934, v. 89, p. 286.
37. Bagget C. S. — «Trans.», AIME, 1945, v. 161, p. 15.
38. Гогоберидзе Д. Б. — ЖЭТФ, 1940, т. 10, с. 96.
39. Newkirk J. B. — «Phys. Rev.», 1958, v. 110, p. 1465.
40. Ровинский Б. М. — ЖЭТФ, 1942, т. 12, с. 679.
41. Lang A. R. — «Acta geologica Bratislava», 1968, v. 14.
42. Schulz L. J. — «J. Trans.», AIME, 1954, v. 200, p. 1082.
43. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. М., Металлургиздат, 1967.
44. Lang A. R. — «Acta met.», 1967, v. 5, p. 358.
45. Lang A. R. — «J. Appl. Phys.», 1958, v. 29, p. 597.
46. Lang A. R. — «Acta crysf.», 1959, v. 12, p. 249.
47. Миусков В. Ф. — В сб.: Рост кристаллов, т. 5. М., «Наука», 1965, с. 300.
48. Ланг А. Р., Миусков В. Ф. — В кн.: Рост кристаллов, т. 7. М., «Наука», 1967, с. 133.
49. Лютцау В. Г., Фишман Н. М. — «Кристаллография», 1969, т. 14, с. 5.
50. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах. Под ред. А. М. Елистратова. М., «Мир», 1965.
51. Даценко Л. И., Скорород М. Ф. — «Кристаллография», 1964, т. 9, с. 284.
52. Bonse U., Hart M. — «Z. Phys.», 1966, v. 190, p. 455.
53. Шубников А. В. Симметрия. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.

Оглавление

Предисловие к первому изданию	3
Предисловие ко второму изданию	5

Часть первая

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ

Глава первая

Поляризационный и атомный множители в интенсивности рассеяния	11
§ 1. Рассеяние свободным электроном (поляризационный множитель и множитель Томсона)	11
§ 2. Атомный фактор	14
§ 3. Дисперсионные поправки к атомному множителю	20

Глава вторая

Рассеяние газами и жидкостями. Функция радиального распределения	22
§ 1. Рассеяние одноатомным газом	24
§ 2. Рассеяние жидкостями	28
§ 3. Внутримолекулярная дифракция в газе	32

Глава третья

Теория интенсивности рассеяния идеально-мозаичными кристаллами	34
§ 1. Интерференционная функция Лауэ	34
§ 2. Интегральное отражение	41
§ 3. Вывод формулы для интегрального коэффициента отражения методом лауэвского суммирования	43
§ 4. Расчет коэффициента интегрального отражения методом брэгговского суммирования	45

Глава четвертая

Влияние температуры на дифракцию рентгеновских лучей	51
§ 1. Влияние теплового движения на интенсивность селективных отражений	51
§ 2. Тепловое диффузное рассеяние монокристаллами	64
§ 3. Тепловое диффузное рассеяние для поликристаллических образцов	78

Глава пятая

Рассеяние твердыми растворами	81
✓ § 1. Рассеяние упорядоченными твердыми растворами (случай дальнего порядка)	81
§ 2. Влияние антифазных доменов на интенсивность и ширину линий рентгенограммы	90

§ 3. Интенсивность рассеяния при наличии ближнего порядка	95
§ 4. Расчет интенсивности диффузного рассеяния твердых растворов методом флюктуационных волн	105
§ 5. Методика определения интенсивности диффузного рассеяния кристаллами	111

Глава шестая

Фактор формы. Рассеяние под малыми углами	115
§ 1. Форма узлов обратной решетки	115
§ 2. Малоугловое рассеяние	120
§ 3. Двойное брэгговское рассеяние	125

Глава седьмая

Определение размеров блоков и величины микродеформаций	129
§ 1. Влияние размера блоков и величины микродеформаций на ширину дифракционных максимумов	129
§ 2. Связь между интегральными ширинами линий исследуемого образца и эталона	133
§ 3. Метод аппроксимаций	136
§ 4. Анализ формы интерференционной линии (гармонический анализ)	139

Глава восьмая

Рассеяние кристаллами при наличии в них протяженных дефектов	149
§ 1. Влияние дефектов упаковки на дифракционную картину	149
§ 2. Рассеяние на модулированных структурах	161
§ 3. Рассеяние на комплексах Гинье	166
§ 4. Классификация дефектов по их влиянию на интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллами. Рассеяние кристаллами с хаотически распределенными в них дислокациями, дислокационными петлями и включениями второй фазы	171

Часть вторая

ОСНОВЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ СОВЕРШЕННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

Глава девятая

Динамическая теория рассеяния по Дарвину	187
§ 1. Теория рассеяния Дарвина для кристаллического полупространства	187
§ 2. Первичная и вторичная экстинкции	192

Глава десятая

Основы теории Эвальда — Лауэ	197
§ 1. Основные положения теории Эвальда — Лауэ	197
§ 2. Дисперсионные поверхности	204

Глава одиннадцатая

Двухволновой случай, или случай двух узлов обратной решетки на сфере Эвальда	206
§ 1. Уравнение поверхности дисперсии. Неограниченный кристалл	206
§ 2. Положение центров распространения. Ограниченный кристалл	209
§ 3. Соотношения между амплитудами и фазами волн K_h и K_0 , принадлежащих одному центру распространения	211
§ 4. Амплитуды волн, распространяющихся в кристалле	213
§ 5. Учет поглощения	222

Глава двенадцатая

Некоторые экспериментальные следствия из динамической теории	228
§ 1. Явление Бормана	228
§ 2. Маятниковое решение Эвальда	236
§ 3. Распространение лучей в кристалле по теории сферических волн Като	241
§ 4. Интенсивность прошедшего и отраженного пучков в функции толщины кристалла и коэффициента поглощения	244
§ 5. Принципиальные схемы топографических методов исследования почти совершенных кристаллов	255
§ 6. Рентгеновские интерферометры	262
Приложение	266
Литература	270

СПИСОК ЗАМЕЧЕННЫХ ОПЕЧАТОК

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
7	23 сверху	$A(0), A(n)$	$\mathcal{A}(0), \mathcal{A}(n)$
7	5 снизу	\otimes	\otimes
22	7 сверху	$= E_0 e^{-\frac{2\pi\Delta i f''}{\lambda_0}}$	$= E_0 e^{-\frac{2\pi\Delta f''}{\lambda_0}}$
54	11 сверху	$e^{-\frac{1}{2} \langle p_{mm'} \rangle} =$	$e^{-\frac{1}{2} \langle p_{mm'}^2 \rangle} =$
137	11 сверху	$\beta/B = (1 -$	$\beta/B = \frac{1}{2} (1 -$
157	6 снизу	$(\bar{1} \bar{1} \bar{1})$	$(1 \bar{1} \bar{1})$
158	6 и 10 сверху	$\sqrt{3/4}$	$\sqrt{3}/4$
179	8 снизу	$\ln \left[\sqrt{\frac{\pi n_D}{12}} R \ln \sqrt{\frac{\pi n_D}{12}} \right]$	$\ln \left[\sqrt{\frac{\pi n_D}{12}} R \ln \sqrt{\frac{\pi n_D}{12}} R \right]$
183	3 и 5 сверху	$\eta(S)$	$\eta(S)$
245	9 сверху	$\frac{\mu}{\gamma^0} \frac{ C }{\sqrt[3]{\eta_r^2 + 1}}$	$\frac{\mu}{\gamma^0} \frac{ C }{\sqrt{\eta_r^2 + 1}}$

Зак. 294

Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 17,54.
Тираж 3300 экз. Зак. 294.
Цена 95 коп. Изд. № 276.

Издательство
Московского университета.
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы

**ВАЛЕНТИНА ИВАНОВНА ИВЕРОНОВА
ГАЛИНА ПАНТЕЛЕЙМОНОВНА РЕВКЕВИЧ**

**ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ
РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ**

ИЗД. 2

Зав. редакцией *А. А. Локшин*

Редактор *Ф. И. Горобец*

Художник *М. М. Носова*

Художественный редактор
М. Ф. Евстафьева

Технический редактор
З. С. Кондрашова

Корректоры *М. И. Эльмус,*
Г. Д. Шишкова

Тематический план 1978 г. № 81

ИБ № 490

Сдано в набор 12.12.77. Подписано
к печати 11.09.78. Л-72095. Формат
60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 1. Гарни-
тура литературная. Высокая печать.
Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 17,34.
Тираж 3300 экз. Зак. 294.
Цена 95 коп. Изд. № 276.

Издательство
Московского университета.
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы