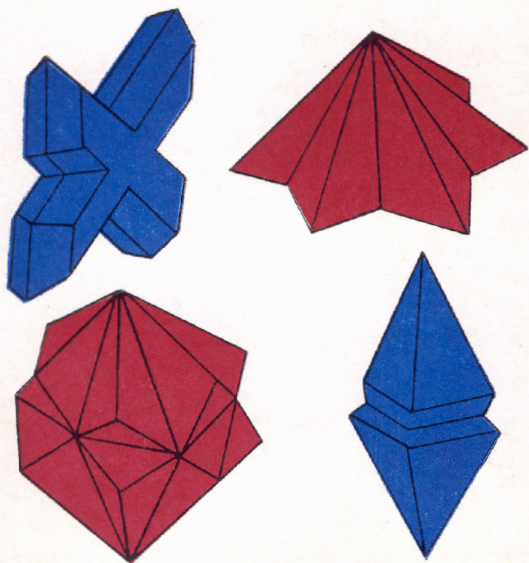


В.М. Анищик
Г. А. Гуманский

структурный анализ



В.М. Анищик
Г. А. Гуманский

структурный анализ

(Элементы теории, задачи,
лабораторные работы)

Минск
Издательство БГУ им. В. И. Ленина
1979

Рецензент — зав. кафедрой кристаллографии ЛГУ
доктор геолого-минералогических наук,
профессор *В. А. Франк-Каменецкий*

Анищик В. М., Гуманский Г. А.

А 67 Структурный анализ: (Элементы теории, задачи, лаб. работы). — Мн.: Изд-во БГУ, 1979. — 136 с., ил. В пер.: 25 к.

Учебное пособие состоит из двух частей. В первой рассматриваются элементы классической кристаллографии, во второй, посвященной рентгеноструктурному анализу, — элементы кинематической и динамической теорий рассеяния рентгеновских лучей и основанные на них методы исследования степени совершенства структуры кристаллов. По основным разделам предложены задачи, лабораторные работы и необходимая литература.

Рассчитано на студентов, специализирующихся по физике твердого тела, металлов, полупроводников и диэлектриков.

А 20403—073
М 317—79 14—79 1704060000

ББК 22.37я73
531.9

Виктор Михайлович Анищик, Георгий Александрович Гуманский

Структурный анализ

(Элементы теории, задачи, лабораторные работы)

Редактор *Т. А. Акулович*. Художественный редактор *Л. Г. Медведева*. Технический редактор *В. П. Безбородова*. Младший редактор *В. В. Проскурова*.
Обложка *Е. М. Малышевой*. Корректоры *Л. В. Лебедева, А. М. Гуль*

ИБ № 268

Сдано в набор 23.04.79. Подписано в печать 07.12.79. АТ 01346. Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Высокая печать. Усл. печ. л. 7,14. Уч.-изд. л. 6,74. Тираж 2950 экз. Заказ 266. Цена 25 к. Издательство Белорусского государственного университета им. В. И. Ленина. Минск, Парковая магистраль, 11. Дом книги. Ордена Трудового Красного Знамени типографии издательства ЦК КПБ. Минск, Ленинский проспект, 79.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прогресс физики твердого тела в последние годы позволил в основном связать макроскопические свойства кристаллов с их микроструктурой, определяемой атомным строением кристаллической решетки, дефектами структуры, типом химической связи. Особенно большое внимание уделяется методам изучения кристаллической структуры твердых тел: широкое применение получили методы рентгеноструктурного анализа. Это обусловлено, с одной стороны, непрерывным совершенствованием теории рассеяния рентгеновского излучения как в совершенных кристаллах, так и в кристаллах с дефектами, с другой — интенсивным развитием экспериментальной техники.

В отечественной учебной литературе есть ряд хороших учебников и учебных пособий по рентгеноструктурному анализу, содержащих и необходимые сведения по кристаллографии. Однако глубокому усвоению материала студентами нередко препятствует отсутствие органически связанных с излагаемой теорией циклов задач для самостоятельной проработки, а также лабораторных работ, иллюстрирующих практическое применение методов рентгеноструктурного анализа. Предлагаемое пособие представляет собой попытку восполнить этот пробел —

после краткого изложения основ теории приведены задачи, необходимые для развития навыков теоретических расчетов и обработки результатов эксперимента, а также лабораторные работы, в которых использованы наиболее важные экспериментальные методики.

Авторы отдают себе отчет в том, что книга, являющаяся первым опытом такого рода, не лишена недостатков, поэтому все замечания и пожелания будут с благодарностью приняты. Их просим направлять по адресу: 220080, г. Минск, Белгос-университет им. В. И. Ленина, кафедра физики твердого тела.

Авторы

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

1. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Закон плоскогранности и прямореберности. Рассматривая внешнюю форму кристаллов, можно видеть, что гранями кристалла являются плоскости, а ребрами — прямые линии. Этот закон выполняется для кристаллов, рост которых происходил в равновесных условиях.

Закон постоянства углов является одним из первых законов кристаллографии (он носит имя Стено — Ломоносова — Роме де Лиля). В процессе роста кристаллов данной модификации возможно изменение числа, формы и размеров граней в зависимости от того, например, какова скорость поступления вещества из расплава к растущей грани, наличия примесей, температуры, давления и т. д. Неизменными остаются лишь углы между соответственными гранями (и ребрами) кристалла. Кристаллы, принадлежащие к одной полиморфной модификации данного вещества, могут иметь неодинаковое число граней, разных по форме и величине, но углы между соответственными гранями (и ребрами) при одинаковых физико-химических условиях (температуре и давлении) постоянны.

Законы плоскогранности и прямореберности, постоянства углов справедливы лишь для идеальных, хорошо образованных кристаллических многогранников. Для реальных кристаллов часто наблюдается отклонение от этих законов.

Закон рациональных отношений. Для определения положения граней кристалла в пространстве в кристаллографии пользуются различными координатными системами. Чаще всего система координат выбирается таким образом, чтобы координатные оси были параллельны

ребрам кристалла. Такие оси называют кристаллографическими осями. Обычно первая ось направляется на читателя, а третья — вверх.

Выберем какую-либо кристаллографическую систему координат с осями $\{x_i\}$. Для нахождения осевых единиц кристалла одну из граней, которая пересекает все три оси, примем за единичную грань. Другими словами, отрезки, отсекаемые гранью на осях, будут единицами (или масштабами) для соответствующих осей. Положение любой грани кристалла можно задать так называемыми параметрами граней, т. е. величинами отрезков, отсекаемых гранью на осях $\{x_i\}$ и выраженных в осевых единицах. Отношения параметров любой грани кристалла равны рациональным небольшим числам. Так как рациональными числами являются дроби, этот закон иногда формулируется несколько иначе: параметры любой грани кристалла, выраженные в осевых единицах, относятся как целые (сравнительно малые) числа:

$$\frac{OA}{OA_1} : \frac{OB}{OB_1} : \frac{OC}{OC_1} = p : q : r.$$

В кристаллофизике для определения положения грани пользуются не параметрами pqr , а индексами hkl , которые связаны с pqr соотношением

$$h : k : l = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r}.$$

Закон симметрии. В кристаллах в отличие от многогранников возможно наличие осей симметрии только первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Существование осей пятого порядка и осей выше шестого невозможно.

Вообще говоря, вышеупомянутые законы можно вывести, используя понятие пространственной решетки. Так, например, закон плоскогранности следует из того, что в процессе роста кристаллов энергетически более выгодно образование именно плоских граней, расположение и форма которых определяются пространственной решеткой кристалла. Следствием решетчатого строения кристалла являются закон рациональных отношений и закон симметрии.

В качестве примера определим возможный порядок осей симметрии в кристаллах (рис. 1). Предположим, что перпендикулярно плоскости рисунка через точку B проходит ось симметрии n -го порядка. Поскольку точка C эквивалентна точке B , то через C также проходит ось n -го порядка с элементарным углом поворота $\alpha = \frac{360^\circ}{n}$.

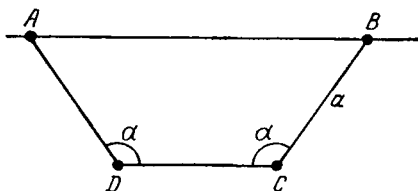


Рис. 1. К доказательству возможных осей симметрии в кристаллах

При действии такой оси точка B перейдет в точку D , точка C — в A . Получим узловой ряд DC , параллельный ряду AB . Следовательно, расстояние DC должно быть кратно расстоянию AB :

$$AB = NDC = Na.$$

Из рисунка видно, что

$$AB = Na = a - 2a \cos \alpha,$$

откуда $\cos \alpha = (1 - N)/2$, где N — целое число. Так как $-1 \leq \cos \alpha \leq 1$, это выражение имеет смысл лишь при $N = -1, 0, 1, 2$ и 3 , что дает для n значения $1, 6, 4, 3$ и 2 .

2. УЗЛЫ, ПЛОСКОСТИ, ИХ КООРДИНАТЫ

В кристаллофизике для определения положения граней кристалла в пространстве пользуются индексами Миллера. Параллельно каждой прямой (плоскости) в решетке можно провести целое семейство параллельных прямых; очевидно, что эти прямые (плоскости) будут тождественны друг другу. Чтобы определить семейство параллельных прямых в решетке, достаточно задать направление какой-либо одной прямой или плоскости данного семейства.

Символы узла. Положение любого узла в пространственной решетке однозначно можно определить при помощи трех чисел hkl , называемых символами узла. Символы узла обычно заключаются в двойные квадратные скобки: $[[hkl]]$.

Символы узла определяют число трансляций по координатным осям, которые необходимо отложить от начала

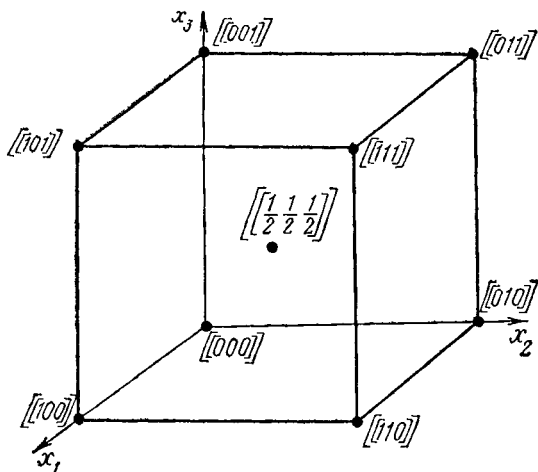


Рис. 2. Символы узлов, образующих трехмерную пространственную решетку

координат для того, чтобы попасть в данный узел. В не-примитивных решетках узлы, не лежащие в вершинах ячеек, имеют дробные символы (рис. 2).

Координаты узловой прямой. (Символы направлений.) Семейство параллельных прямых можно охарактеризовать одной прямой, параллельной данному семейству и проходящей через начало координат. Для определения направления прямой в решетке достаточно указать координаты узла, лежащего на этой прямой и ближайшего к началу координат. Эти координаты называются индексами (символами) прямой и заключаются в квадратные скобки. В отличие от координат узла символы направлений должны быть целыми числами (рис. 3).

Необходимо отметить, что символы прямой (узла) могут задаваться как положительными, так и отрица-

тельными числами. Для описания всей совокупности направлений (например, $[110]$, $[101]$, $[011]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ и т. д.) пользуются следующей записью: $\langle 110 \rangle$.

Величина отрезка, соединяющего ближайшие узлы на данном направлении, называется периодом идентичности.

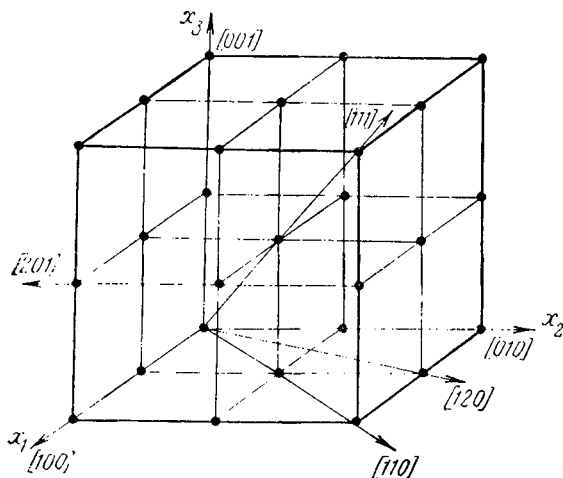


Рис. 3. Символы направлений в решетке

В общем виде

$$I_{hkl} = (h^2a^2 + k^2b^2 + l^2c^2 + 2hkab \cos\gamma + 2hlac \cos\beta + 2klbc \cos\alpha)^{1/2},$$

где a , b , c — периоды идентичности вдоль координатных осей; α , β , γ — углы между координатными осями (рис. 4).

Как частный случай прямоугольных координат:

$$I_{hkl} = (h^2a^2 + k^2b^2 + l^2c^2)^{1/2} \text{ — для ромбической решетки;}$$

$I_{hkl} = [a^2(h^2 + k^2) + l^2c^2]^{1/2}$ — для тетрагональной решетки;

$$I_{hkl} = [a^2(h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \text{ — для кубической решетки.}$$

Координаты (индексы) плоскости. Уже упоминалось, что для определения положения плоскости в пространстве пользуются индексами Миллера. Для этого отрезки, которые отсекает данная плоскость на координатных

осях, выражают в осевых единицах. Наименьшие рациональные целые числа, обратно пропорциональные отрезкам, называются индексами плоскости и заключаются в круглые скобки. Если плоскость отсекает по осям отрицательные отрезки, то это отмечается знаком минус над соответствующим индексом. Символ $\{hkl\}$ обозначает совокупность плоскостей, индексы которых могут быть составлены из величин hkl при всевозможных пере-

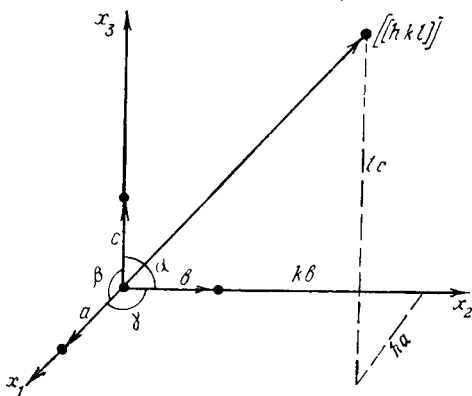


Рис. 4. К вычислению периода идентичности

становках и перемещениях знака. Например, в случае кубического кристалла $\{100\}$ эквивалентно (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$ и образует куб, $\{111\}$ образует октаэдр.

Для нахождения индексов плоскости необходимо найти значения отрезков и взять обратные значения этих чисел. Величины отрезков можно выразить как

$$R_x = \bar{a}m_x; R_y = \bar{b}n_y; R_z = \bar{c}p_z,$$

где $\bar{a}$, $\bar{b}$, $\bar{c}$ — единичные векторы. Следовательно, отрезки, отсекаемые плоскостью по осям, вполне определяются значениями m_x , n_y и p_z , а индексами будут

$$h = \frac{1}{m_x}; k = \frac{1}{n_y}; l = \frac{1}{p_z}.$$

Например, плоскость (100) отсекает отрезки $m_x=1$; $n_y=\infty$; $p_z=\infty$ (рис. 5). Значит, индексами будут $h=1/1$; $k=1/\infty$ и $l=1/\infty$, т. е. (100); плоскость (211) отсекает отрезки $m_x=1/2$; $n_y=1$; $p_z=1$, отсюда $h=2$, $k=1$ и $l=1$, т. е. (211).

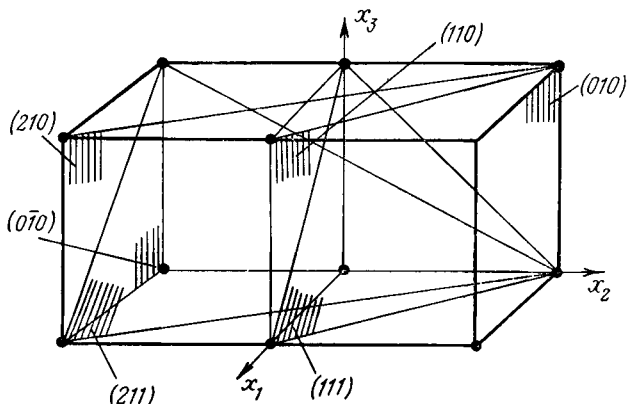


Рис. 5. Символы кристаллографических плоскостей

3. ПОНЯТИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕШЕТКИ

Ребро кристалла, являясь одним из направлений в нем, представляет собой прямую, на которой расположены отдельные структурные частицы (рис. 6).

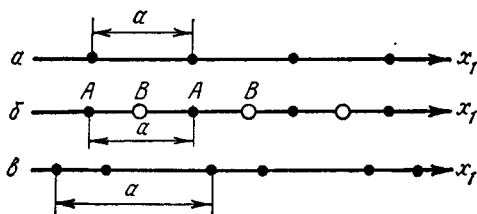


Рис. 6. Одномерная решетка

Рассмотрим процесс построения этого ребра. Будем перемещать исходный узел вдоль оси x на величину вектора $\vec{a}$ (вектора трансляции). В результате получится периодический ряд точек (узлов) (см. рис. 6, a). Назовем

этот ряд простой одномерной решеткой. Положение любой точки в одномерной решетке определится как целое число трансляций:

$$\bar{R} = m_i \bar{a}, \quad i=0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Одномерная решетка может быть и более сложного типа (см. рис. 6, б, в). Такая сложная линейная решетка состоит из двух простых подрешеток, сдвинутых по отношению друг к другу. Частицы *A* и *B* в данном случае

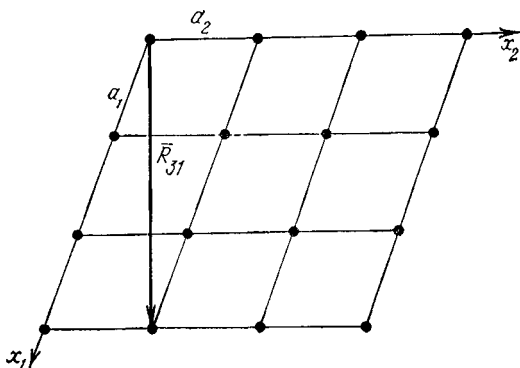


Рис. 7. Двумерная решетка

отличаются одна от другой. Сложная решетка может состоять и из химически одинаковых частиц.

Операция бесконечного количества смещений в направлении и на расстояние $\bar{a}$, приводящая к образованию из одной точки бесконечного ряда точек, называется трансляцией. Все возникающие точки называются идентичными. Расстояние a между двумя идентичными точками ряда (вдоль вектора $\bar{a}$) — период идентичности.

Для получения двумерной решетки будем перемещать исходный узел вдоль оси x_2 (рис. 7). Перемещение во втором направлении соответствует вектору трансляции $\bar{a}_2$. Любой вектор двумерной решетки плоской сетки можно выразить как

$$\bar{R} = m_i \bar{a}_j, \quad i=0, \pm 1, \pm 2, \dots, j=1, 2.$$

И наконец, при трансляционном перемещении исходного узла по третьей координатной оси получим трехмер-

ную или пространственную решетку (рис. 8). В общем виде любой вектор трехмерной решетки можно получить, варьируя m_i :

$$\bar{R} = m_i a_j, i=0, \pm 1, \pm 2, \dots, j=1, 2, 3.$$

Параллелепипед, образованный тремя векторами $\bar{a}$, называется элементарной ячейкой. Путем периодической трансляции элементарной ячейки по координатным осям можно получить макроскопический кристалл.

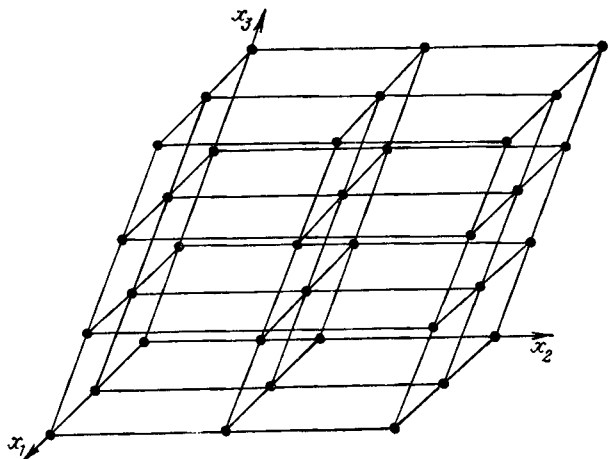


Рис. 8. Трехмерная решетка

Следует, однако, различать понятия «пространственная решетка» и «кристаллическая решетка» (или «структура кристалла»). Пространственная решетка — совокупность кристаллографических точек, соответствующих концу вектора $\bar{R}$, причем совершенно необязательно наличие атомов или ионов в узлах решетки. Структура кристалла (или кристаллическая решетка) — это реальное расположение атомов или ионов в пространстве.

4. ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Выше рассматривалась решетка кристалла в реальном пространстве, т. е. прямая решетка. Существует также понятие обратной решетки, у которой плоскости в реальном пространстве заменяются точками в обратном

пространстве. Обратную решетку можно построить, выбрав какую-либо точку прямой решетки за начало координат и проведя из нее нормали ко всем плоскостям прямой решетки. Узлы обратной решетки располагаются на этих нормалях на расстояниях, обратных межплоскостным расстояниям прямой решетки. Узлы обратной решетки с индексами $[[hkl]]$ соответствуют плоскостям (hkl) прямой решетки.

Элементарная ячейка обратной решетки определяется соотношением

$$a_i b_j = \delta_{ij},$$

где δ — символ Кронекера ($\delta = 1$ при $i = j$; $\delta = 0$ при $i \neq j$). Из соотношения следует, что $\bar{b}_1$ перпендикулярен $\bar{a}_2$ и $\bar{a}_3$, так как $(\bar{a}_2 \bar{b}_1) = 0$ и $(\bar{a}_3 \bar{b}_1) = 0$; $\bar{b}_2$ перпендикулярен $\bar{a}_3$ и $\bar{a}_1$ и т. д. Базисные векторы $\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3$ задаются выражениями

$$\bar{b}_1 = \frac{\bar{a}_2 \times \bar{a}_3}{\bar{a}_1 [\bar{a}_2 \times \bar{a}_3]}; \quad \bar{b}_2 = \frac{\bar{a}_3 \times \bar{a}_1}{\bar{a}_2 [\bar{a}_3 \times \bar{a}_1]}; \quad \bar{b}_3 = \frac{\bar{a}_1 \times \bar{a}_2}{\bar{a}_3 [\bar{a}_1 \times \bar{a}_2]},$$

где $\bar{a}_1 [\bar{a}_2 \times \bar{a}_3] = \bar{a}_2 [\bar{a}_3 \times \bar{a}_1] = \bar{a}_3 [\bar{a}_1 \times \bar{a}_2] = V$ (V — объем элементарной ячейки прямой решетки). Очевидно, что приведенные выражения для $\bar{b}_1, \bar{b}_2, \bar{b}_3$ удовлетворяют соотношению $a_i b_j = \delta_{ij}$.

Отметим два важных свойства обратной решетки:

а) вектор обратной решетки $\bar{g}_{hkl} = h\bar{b}_1 + k\bar{b}_2 + l\bar{b}_3$ перпендикулярен плоскости (hkl) прямой решетки;

б) $|g_{hkl}| = 1/d_{hkl}$, где d_{hkl} — межплоскостное расстояние в прямой решетке.

Основные соотношения между прямой и обратной решетками для общего случая приведены ниже (с возрастанием симметрии кристалла эти соотношения упрощаются):

$$a_1 = \frac{b_2 b_3 \sin \alpha^*}{V}; \quad a_2 = \frac{b_1 b_3 \sin \beta^*}{V}; \quad a_3 = \frac{b_1 b_2 \sin \gamma^*}{V};$$

$$V = a_1 a_2 a_3 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2};$$

$$V = \frac{1}{V^*};$$

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}; \quad \cos \beta = \frac{\cos \alpha^* \cos \gamma^* - \cos \beta^*}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*};$$

$$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}.$$

5. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

Любой идеальный кристалл можно представить как однородную анизотропную среду, т. е. среду, физические свойства которой (механические, электрические, оптические) различны в разных направлениях (свойство анизотропии), но тем не менее одинаковы во всех точках при измерении любого свойства в данном направлении (свойство однородности).

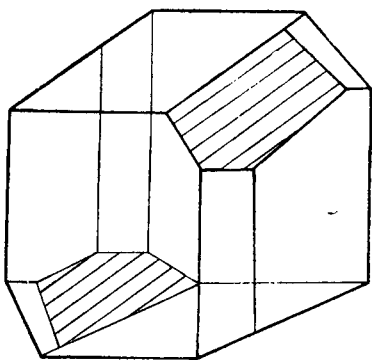


Рис. 9. Кристалл анортита, имеющий центр инверсии

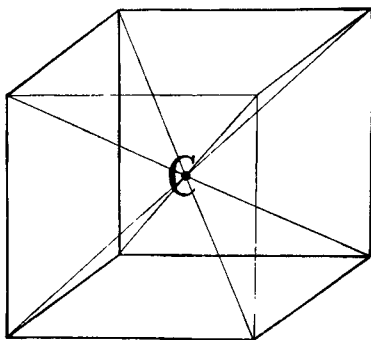


Рис. 10. Центр инверсии в кубе

Если вернуться к понятию кристаллической решетки, то можно видеть, что составляющие кристалл частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены в пространстве строго закономерным образом. Правильное геометрическое расположение частиц (а следовательно, и внешних граней) и является одним из характерных признаков кристалла. Другими словами, симметрия кристалла проявляется в закономерной повторяемости граней, ребер и т. д. при соответствующих операциях — симметрических преобразованиях.

Преобразованием симметрии называют операцию совмещения точки (или части фигуры) с другой точкой (или частью фигуры), проводимую с помощью элементов симметрии — неких геометрических элементов (образов).

Кроме понятия симметрии существует также понятие антисимметрии, которую можно рассматривать как рас-

ширение понятия обычной симметрии. Антисимметрическое преобразование — это симметрическое преобразование, сопровождаемое переменной цвета (знака) точек или частей фигуры.

Центр инверсии. К простейшим элементам симметрии относится центр инверсии (центр симметрии). Он обозначается буквой C . В международной системе символов (системе Германа — Могена) центр инверсии обозначается $\bar{1}$. Центром инверсии называется точка внутри фи-

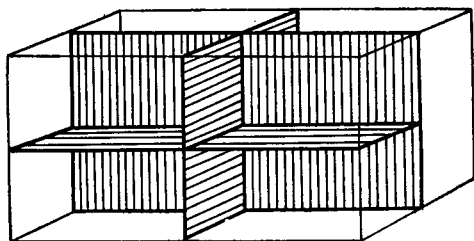


Рис. 11. Плоскости симметрии в прямоугольном кристалле

гуры, в которой пересекаются линии, соединяющие противоположные равные (но антисимметричные) части этой же фигуры (рис. 9). Можно заметить, что заштрихованные грани кристалла антисимметричны. Грани, имеющие центр инверсии (например, квадрат, прямоугольник), могут образовывать кристалл (при наличии общего C), для которого понятия симметрии и антисимметрии совпадают (рис. 10).

Плоскости симметрии. Плоскость симметрии — плоскость, делящая фигуру на две зеркально-равные части. Плоскость симметрии делит пополам все перпендикулярные ей прямые, соединяющие симметрично-равные части фигуры (рис. 11), обозначается буквой P , в международной символике буквой m (франц. *miroir* — зеркало).

В бесконечных фигурах (кристаллах) имеется еще трансляционная симметрия. Она выражает тот факт, что любой узел кристалла можно перевести в положение, совпадающее с другим узлом, с помощью трансляции (см. рис. 6). Поэтому в кристаллах существуют плоскости скользящего отражения, совмещающие в себе плоскость

зеркального отражения и трансляцию. Плоскости скользящего отражения легко обнаруживаются в структурах типа NaCl (рис. 12).

Плоскость скользящего отражения обозначается буквами a , b , c , n , d . Первые три плоскости a , b , c обладают компонентами скольжения (трансляциями) вдоль первой (a), второй (b) и третьей (c) кристаллографических осей. Компоненты скольжения плоскостей n и d направ-

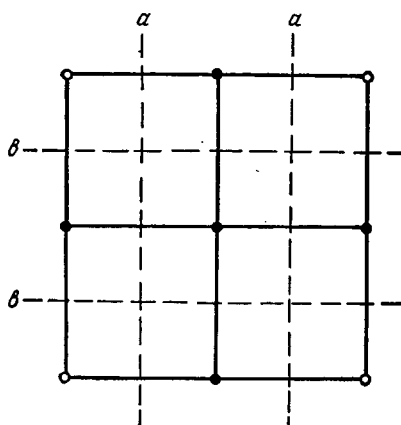


Рис. 12. Плоскости скользящего отражения

лены по диагоналям сторон элементарной ячейки, причем сфера действия плоскости d ограничивается случаем гранецентрированных решеток.

Оси симметрии. Поворотной осью симметрии называется прямая, при повороте вокруг которой на какой-то определенный (элементарный) угол α происходит совмещение симметричных точек фигуры. Порядок оси $\left(n = \frac{360^\circ}{\alpha}\right)$ показывает, сколько раз произойдет самосовмещение симметричной фигуры при повороте вокруг оси на 360° . Ось обозначается либо буквой L_n , либо просто цифрой, указывающей на порядок.

Для геометрических фигур возможны любые оси симметрии, начиная от оси первого и кончая осью бесконеч-

ного порядка. В первом случае ($n=1$) элементарный угол поворота равен 360° . Ось бесконечного порядка ($n=\infty$) соответствует бесконечно малому элементарному углу поворота. Так, например, шар имеет бесконечно большое число поворотных осей бесконечного порядка, правильные многоугольники с числом сторон n имеют оси того же порядка, что и количество сторон.

В кристаллах порядок возможных поворотных осей строго ограничен. Как было показано выше, для них возможны лишь оси первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядков.

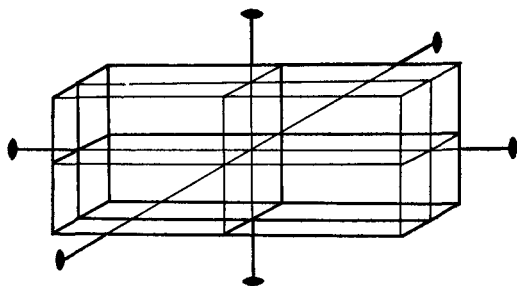


Рис. 13. Оси симметрии в прямоугольном кристалле

В прямоугольном кристалле имеются три поворотные оси симметрии второго порядка (рис. 13). Заметим, что они проходят по линии пересечения плоскостей симметрии. У куба количество осей симметрии возрастает (рис. 14). Здесь есть четверные, тройные и двойные оси симметрии.

Кроме простых поворотных осей симметрии в конечных фигурах имеют место и сложные оси: инверсионные и зеркально-поворотные. Инверсионным и зеркально-поворотным осям соответствует операция поворота с одновременной инверсией или отражением в плоскости (рис. 15). При повороте точки L_1 на 360° и последующем отражении через центр инверсии C получим точку L_2 . Инверсионная ось первого порядка эквивалентна центру инверсии (рис. 15, а).

Рассмотрим действие зеркально-поворотной оси второго порядка (рис. 15, б). Проведем перпендикулярно

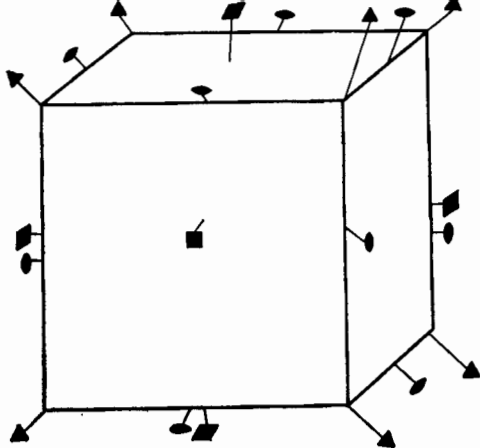


Рис. 14. Оси симметрии куба

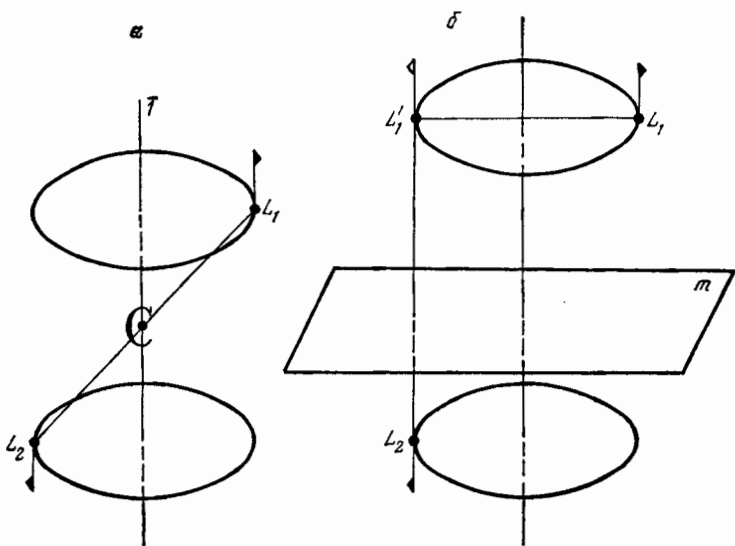


Рис. 15. Действие инверсионной оси первого порядка (а) и зеркально-поворотной оси второго порядка (б)

двойной оси (оси второго порядка) плоскость зеркального отражения. Повернув точку L_1 на 180° , переведем ее в промежуточное положение L'_1 . Отразив L'_1 в плоскости m , получим конечную точку L_2 .

Действие инверсионной оси второго порядка ($\bar{2}$) и зеркально-поворотной оси первого порядка видно из рис. 16.

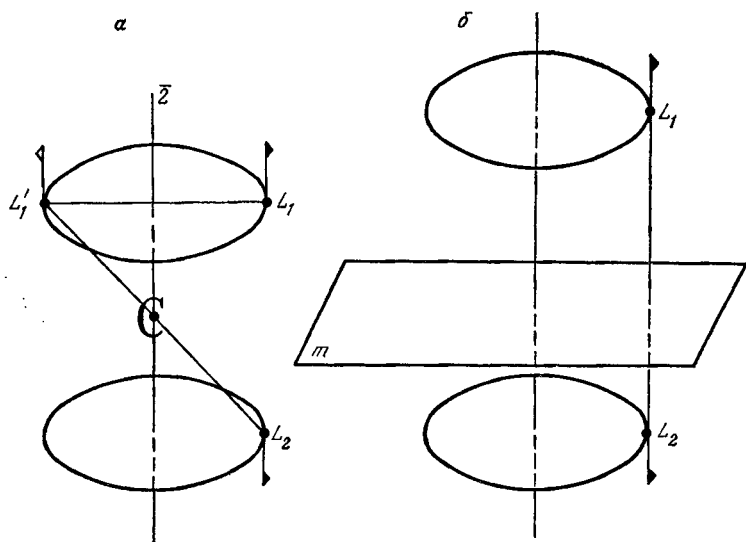


Рис. 16. Действие инверсионной оси второго порядка (а) и зеркально-поворотной оси первого порядка (б)

Повернув точку L_1 вокруг оси на 180° , переведем ее в промежуточное положение L'_1 ; последующее отражение через центр инверсии переведет ее в положение L_2 (рис. 16, а). Очевидно, такой же результат можно получить, поместив в точку C плоскость симметрии, перпендикулярную двойной оси (рис. 16, б).

Рассуждая подобным образом, можно показать, что инверсионная ось третьего порядка эквивалентна зеркально-поворотной оси шестого порядка, четверная инверсионная ось эквивалентна четверной зеркально-поворотной оси и, наконец, инверсионная ось шестого порядка

равнозначна по действию зеркально-поворотной оси третьего порядка.

В бесконечных фигурах имеются винтовые оси, которые возникают, если трансляция параллельна поворотным осям. Другими словами, винтовой осью n -го порядка называется ось, действующая совместно (и нераздельно) с трансляцией, параллельной этой оси. Как и в случае простых поворотных и инверсионных осей, в кристаллах возможны винтовые оси только второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Различают правые и левые винтовые оси. В правой винтовой оси вращение вокруг нее (по направлению трансляции), происходит по часовой стрелке, в левой — против часовой стрелки. Винтовые оси обозначаются следующим образом: $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$. Такое обозначение позволяет определить величину переноса в долях элементарной трансляции в направлении, параллельном данной оси. (Индекс принимается за числитель, а порядок оси — за знаменатель.)

Действие двойной винтовой оси равно повороту на 180° с последующим поворотом вдоль нее на половину элементарной трансляции. Двойная винтовая ось является одновременно и правой и левой, так как повороты вокруг нее на 180° вправо и влево эквивалентны.

6. ПРОЕКЦИИ КРИСТАЛЛОВ

Внешний вид кристалла в кристаллографии изображают с помощью различных проекций. Известно, что размеры, расстояния между гранями и ребрами кристалла не являются отличительными признаками, так как они в значительной мере зависят от многих внешних причин, например условий (скорости) роста и т. д.; существенным признаком для граней и ребер данного кристалла является их взаимное угловое расположение. Этот факт и используется для построения двумерных проекций, позволяющих измерять угловое соотношение между гранями (ребрами) кристалла и взаимное расположение элементов симметрии.

Сферическая проекция. Для построения этой проекции центр кристалла совмещается с центром сферы произвольного радиуса, называемой сферой проекции. Точки пересечения нормалей к граням кристалла, проведенным из его центра, со сферой называются полюсами граней.

Направление в кристалле также представляется точкой на сфере проекций (рис. 17). Угловые соотношения между плоскостями равны угловым соотношениям между их полюсами.

Стереографическая проекция. Проведем через центр сферы проекций плоскость, которую назовем плоскостью проекций m . Диаметр шара NS , перпендикулярный к плоскости проекций, называется осью проекций, а южный полюс сферы проекций S называется точкой зрения (рис. 18).

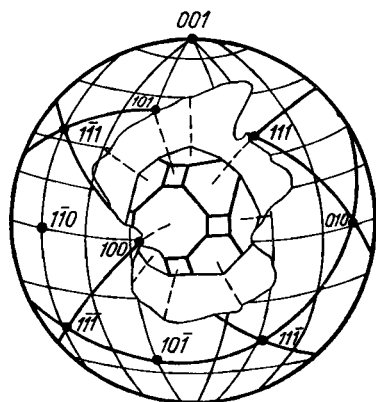


Рис. 17. Сферическая проекция кристалла

Для построения стереографической проекции точки A проводим из центра сферы (центра проекций) прямую до пересечения со сферой проекций, получим сферическую проекцию точки A . Соединяя последнюю с точкой зрения, получаем на плоскости проекций точку a — стереографическую проекцию точки A .

При проектировании плоскости n , расположенной наклонно к плоскости проекций (рис. 19), используются точки c и d на круге проекций — точки пересечения плоскости n с плоскостью проекций. Соединив всевозможные точки полуокружности c, a_n, d с точкой зрения, на плоскости проекций получим дугу c, a_n, d — стереографическую проекцию плоскости n . Для проектирования нижней половины плоскости n за точку зрения необходимо использовать северный полюс сферы проекций N .

Наряду со стереографическими в кристаллографии используются и **гномографические** проекции. Причем последние используются чаще. В гномографической проекции вместо плоскости проектируется нормаль к ней (рис. 20). Таким образом, проекцией плоскости будет точка, проекцией же линии в общем случае будет дуга. Из рис. 20 видна связь между гномографической и сферической проекциями.

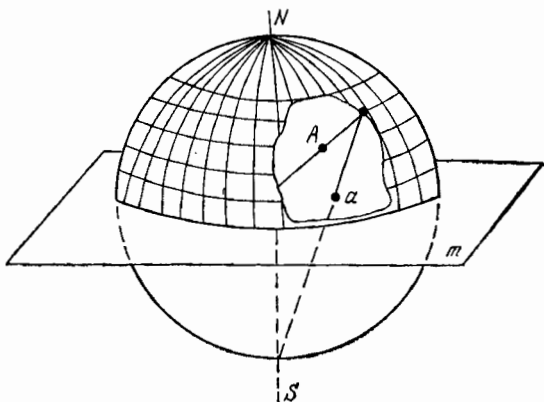


Рис. 18. Стереографическая проекция направления

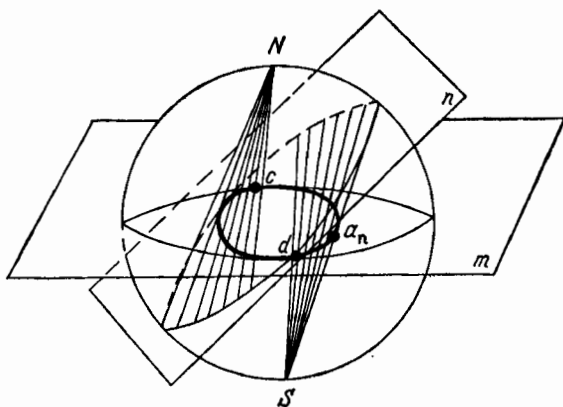


Рис. 19. Стереографическая проекция плоскости

Часто при построении стереографических проекций кристаллов вместе с проекциями строят проекции элементов симметрии. Оси симметрии, расположенные вертикально, изображаются в центре круга проекций. Горизонтальные оси, совпадая с плоскостью чертежа, дают два выхода на круге проекций. И наконец, наклонные оси симметрии проектируются внутри круга. Выходы осей симметрии на проекции имеют соответствующие обозначения (рис. 21).

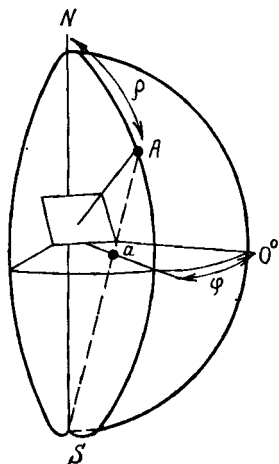


Рис. 20. Гномостереографическая проекция плоскости

Вертикальная плоскость симметрии (проходящая через ось проекций) изображается на проекции прямой линией, совпадающей с диаметром круга проекций (рис. 22, а); горизонтальная плоскость представляется кругом проекций (рис. 22, б), проекция наклонной плоскости соответствует круговой дуге (рис. 22, в).

Гномоническая проекция. В отличие от стереографической проекции плоскость проекций в гномонической проекции является касательной к северному полюсу.

Для построения проекции нормаль к каждой грани кристалла продолжается до пересечения с этой плоскостью. Соотношение между сферической и гномонической проекциями показано на рис. 23. Видно, что полюсы вертикальных граней (т. е. перпендикулярных плоскости проекций) располагаются в бесконечности по отношению к центру проекций. Положение этих граней на гномограмме обозначается стрелками (рис. 24). Следует заметить, что если в стереографической проекции зоны (т. е. грани, пересекающиеся по параллельным ребрам) изображаются дугами, прямыми линиями и кругом проекций, то в гномонической проекции полюсы всех граней, принадлежащих к одной зоне, лежат на прямой линии.

Ортогональная проекция. Ее иногда применяют при изучении интерференционных явлений с помощью поля-

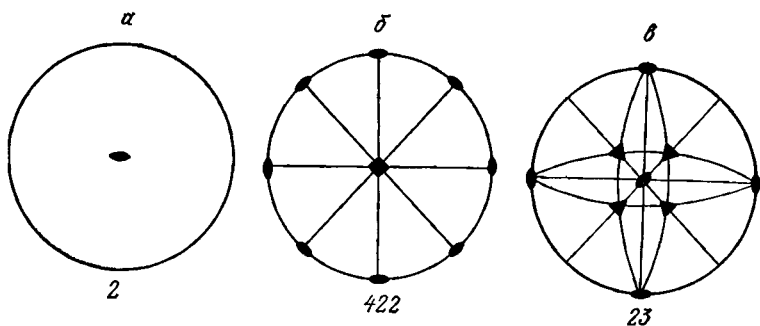


Рис. 21. Стереографические проекции осей симметрии:

a — L_2 перпендикулярна плоскости проекций; b — L_4 расположена вертикально, $4L_2$ — горизонтально; $в$ — $4L_3$ расположены наклонно, $2L_2$ — горизонтально и L_2 вертикально

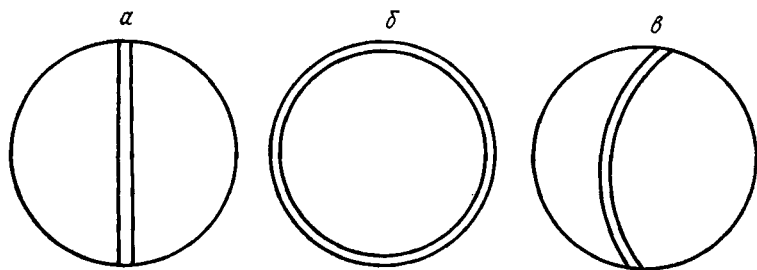


Рис. 22. Стереографические проекции перпендикулярной (а), горизонтальной (б), наклонной (в) плоскостей симметрии

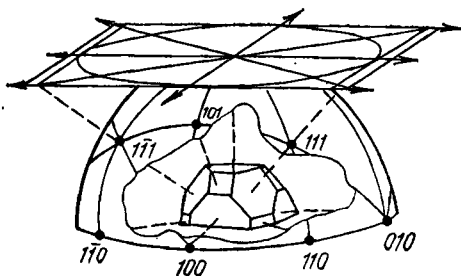
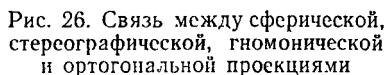
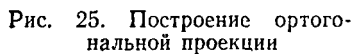
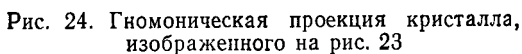


Рис. 23. Связь между сферической и гномонической проекциями



Наиболее часто используются стереографическая и гномоническая проекции.

7. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ГРУПП

Группой G называется множество элементов $a, b, c, \dots$, обладающих рядом свойств:

1) между элементами группы существует закон соответствия, при котором каждой упорядоченной паре a, b элементов данного множества отвечает однозначно-определенный элемент этого же множества: $c=ab$. Такой закон соответствия обычно называется «умножением»;

2) для всех элементов множества выполняется ассоциативный закон умножения: $a(bc) = (ab)c$;

3) в множестве имеет место единичный элемент E , такой, что $aE = Ea = a$ для любого из элементов данного множества;

4) для каждого элемента a из G существует обратный элемент a^{-1} , принадлежащий к данному множеству и такой, что $a^{-1}a = aa^{-1} = E$.

Если число элементов группы конечно, то группа называется конечной. Порядок конечной группы равен числу ее элементов. Если же число элементов группы бесконечно, то и группа называется бесконечной. Группа, состоящая из последовательных степеней элемента a ($a, a^2, a^3, \dots, a^n = E$), называется циклической группой порядка n , если n — наименьшее целое число, для которого $a^n = E$. Группа будет называться абелевой, если «умножение» коммутативно для всех пар элементов: $ab = ba$. Если в группе существует два не коммутирующих между собой элемента, то такая группа называется некоммутирующей. Все циклические группы — абелевы.

Группу можно задать с помощью таблицы умножения, введенной Кели в 1854 г. Элементы группы в одном и том же порядке располагаются в верхней строке и в левом столбце таблицы. В произведении первым ставится сомножитель из левого столбца, вторым — из верхней строки.

Для примера рассмотрим множество $1, i, -i, -1$. Оно образует группу, в которой в качестве закона соответствия выступит обычное умножение. Единичным элементом этой группы является 1. Элементы 1 и -1 , i и $-i$ обратны друг другу. Легко видеть, что ее элементы можно рассматривать как степени одного элемента i или $-i$. Таким образом, данная группа циклическая, абелева. Она задается следующей таблицей:

	1	i	$-i$	-1
1	1	i	$-i$	-1
i	i	-1	1	$-i$
$-i$	$-i$	1	-1	i
-1	-1	$-i$	i	1

Если подмножество F элементов группы G образует группу с тем же законом соответствия, оно называется подгруппой этой группы. Порядок подгруппы F является делителем порядка группы G (теорема Лагранжа). Если a и b — два любых элемента группы G , то $V=b^{-1}ab$ также будет элементом данной группы, сопряженным элементу a посредством b . Если группы имеют взаимно-однозначное соответствие между элементами, сохраняющееся при умножении, то они называются изоморфными. Гомоморфными называются группы, между элементами которых существует соответствие, сохраняющееся при умножении, но не обязательно взаимно-однозначное.

Точечные и пространственные группы. Как уже упоминалось, в результате симметричных преобразований фигура совмещается сама с собой. Оказывается, что полное по отношению к данной фигуре множество преобразований симметрии удовлетворяет всем групповым постулатам, если умножение элементов группы определить как результат последовательного применения симметрических преобразований. Следовательно, множество преобразований симметрии образует группу. Она называется точечной группой симметрии данной фигуры, так как хотя бы одна точка в результате преобразований симметрии остается неподвижной.

Комбинируя элементы симметрии конечных фигур (т. е. не учитывая трансляционной симметрии), можно вывести 32 вида симметрии кристаллов. Это 32 кристаллографические точечные группы (см. приложение, табл. 1). В соответствии с наличием определенных элементов симметрии их можно разделить на семь сингоний таким образом, что в каждой сингонии одна группа будет иметь наибольший порядок, а остальные будут являться подгруппами этой группы. Сингонии делятся на три категории: низшую — триклинная, моноклинная и ромбиче-

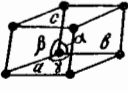
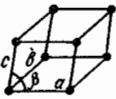
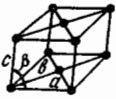
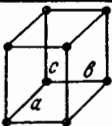
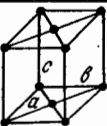
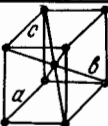
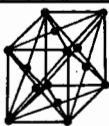
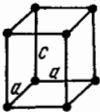
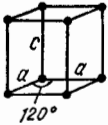
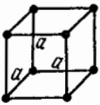
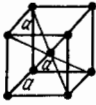
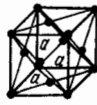
Сингония	Решетки			
	примитивная (P)	базоцентрированная (C)	объемно-центрированная (I)	гранецентрированная (F)
Триклинная	 $P\bar{1}$			
Моноклиная	 $P2/m$	 $C2/m$		
Ромбическая	 $Pmmm$	 $Cmmm$	 $Immm$	 $Fmmm$
Ромбоэдрическая				
Тетрагональная	 $P4/mmm$		 $I4/mmm$	
Гексагональная	 120°			
Кубическая	 $Pm\bar{3}m$		 $I\bar{m}\bar{3}m$	 $Fm\bar{3}m$

Рис. 27. Трансляционные решетки Бравэ

ская; среднюю — тригональная (ромбоэдрическая), тетрагональная, гексагональная и высшую — кубическая. Следует отметить, что 32 кристаллографическим точечным группам соответствует всего 18 абстрактных групп.

Если на точку подействовать группой трансляций, состоящей из трех некопланарных, исходящих из одной точки векторов, то получим систему узлов, которая является группой бесконечного порядка и называется трансляционной группой. Из полученной системы узлов можно выбрать ячейку, которая называется решеткой Бравэ. Всего существует 14 решеток Бравэ (рис. 27).

Комбинируя элементы симметрии бесконечных фигур (плоскости скользящего отражения, винтовые оси), можно вывести 230 пространственных групп симметрии. Очевидно, трансляционная группа является подгруппой пространственной группы. С учетом антисимметрии число пространственных групп увеличивается до 1651 (так называемые шубниковские или черно-белые группы).

8. РОСТ КРИСТАЛЛОВ

В последнее время все большее внимание уделяется проблеме выращивания крупных, совершенных монокристаллов различных веществ. Существует несколько способов приготовления кристаллов: из газовой и жидкой фаз, с помощью реакций в твердой фазе. Независимо от метода возникновение кристаллов является результатом следующих процессов: образование способного к росту зародыша → дальнейший его рост → превращение в макроскопический кристалл.

С точки зрения термодинамики образование зародышей приводит к уменьшению свободной энергии системы, связанному с фазовым переходом, который в принципе возможен уже при очень малом переохлаждении, т. е. при температуре системы ниже температуры плавления. Практически же для каждой данной системы фазовый переход наступит при более или менее сильном переохлаждении.

Скорость образования зародышей (число зародышей в единицу времени) можно рассчитать, используя статистику Больцмана. В общем случае она будет равна

$$v = Ae^{-\Delta G/kT},$$

где A — коэффициент, который может быть найден из кинетических соображений; ΔG — изменение свободной энергии.

Критический размер зародыша, т. е. радиус устойчивого, способного расти зародыша r^* , определяется как

значение r , для которого $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{r=r^*} = 0$. Величина ра-

диуса критического зародыша зависит от переохлаждения: при увеличении переохлаждения радиус зародыша уменьшается.

В общем случае рост кристаллов определяется тремя основными факторами: атомными процессами при фазовых превращениях, поверхностной энергией, тепло- и массопереносом. Первые два фактора влияют на форму фазовой границы (т. е. границы жидкость — кристалл), третий определяет температуру и состав кристаллизационной среды.

Существуют две основные теории роста кристаллов. Теория Косселя — Странского (теория слоистого роста) рассматривает совершенный рост идеального кристалла по слоям, причем для дальнейшего роста (после заполнения слоя) необходимо образование двумерного зародыша (ступеньки) на поверхности заполненного (завершенного) слоя. Время, необходимое для образования двумерного зародыша, и определяет в основном скорость роста. Эта теория не учитывает наличия в кристалле различных дефектов.

Теория Франка — Кабреры рассматривает рост кристалла с учетом дефектов, в основном дислокаций. Обе теории — совершенного и несовершенного роста — дополняют друг друга и в общем дают понятие о сущности данного явления.

Полезным критерием при анализе механизмов роста кристаллов может служить зависимость скорости роста от степени переохлаждения. При слоистом росте кристаллов вероятность образования зародыша сильно зависит от скорости поступления атомов на грань растущего кристалла. Тогда скорость роста $v = Ae^{-\alpha/\Delta T}$, где A и α — const.

В случае дислокационного роста атомы присоединяются к поверхности только на ступеньках (как и по

теории слоистого роста), но здесь ступеньки всегда существуют благодаря наличию хотя бы одной дислокации, вектор Бюргерса которой имеет составляющую, перпендикулярную к поверхности кристалла. Скорость роста $v = B(\Delta T)^2$, где $B = \text{const}$.

9. СТРУКТУРА РЕАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА

Согласно представлению о дальнейшем порядке, вытекающему из теории симметрии, во всех трех направлениях идеального кристалла простирается совокупность идентичных точек, расположенных на расстояниях, равных периодам идентичности по осям. Однако в реальном кристалле существуют различного рода дефекты. Дефекты кристаллической решетки обычно разделяют по геометрическим признакам на точечные, линейные, поверхностные и объемные.

К точечным дефектам относятся вакансии, междоузельные и примесные атомы, их комплексы. Линейные дефекты — это дислокации, цепочки вакансий и междоузельных атомов. Границы зерен, блоков и двойников, дефекты упаковки, границы доменов в сверхструктурах относятся к поверхностным дефектам. И наконец, объемные дефекты — это поры, микро- и макротрещины, царапины и включения.

По современным теориям точечные дефекты (в частности, вакансии) играют важную роль в процессах диффузии, в протекании некоторых твердотельных реакций и т. д. В любом реальном кристалле при температуре выше абсолютного нуля всегда будет находиться какое-то число вакансий, экспоненциально возрастающее с увеличением температуры. Междоузельные атомы также относятся к термодинамически устойчивым дефектам, однако их концентрация в кристаллах значительно меньше, чем вакансий, вследствие сравнительно высокой энергии образования. Вакансии и междоузельные атомы приводят к искажению кристаллической решетки. Для определения этих искажений необходимо учитывать смещение атомов в нескольких координационных сферах. Точечные дефекты могут существовать в кристалле и в виде комплексов, которые, вообще говоря, обладают симметрией. Например, тетравакансия в гранецентрированной кубической решетке имеет точечную группу симметрии $\bar{4}3m$.

Дислокации определяют механические свойства, рост, поверхностный катализ, фазовые превращения в твердой фазе и ряд других явлений в кристаллах. Дислокации, имеющиеся в кристаллах, можно разделить на два класса — трансляционные и поворотные, или дисклинации. Трансляционные дислокации, в свою очередь, делятся на краевые и винтовые. Такое деление определяется ориентацией вектора Бюргерса относительно дислокационной линии.

В зависимости от величины вектора Бюргерса можно различать следующие дислокации: большие (сверхдислокации) — векторы больше периода решетки, могут быть как совершенными, так и несовершенными; единичные — векторы равны периоду решетки, всегда только совершенные; частичные (полудислокации) — векторы меньше периода решетки, наличие частичных дислокаций ведет к образованию поверхностных дефектов — дефектов упаковки.

Дефекты упаковки — это нарушения в порядке чередования плотноупакованных слоев кристаллической решетки. Так, например, дефект упаковки в ГЦК решетке представляет собой прослойку гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ), и наоборот. Дефекты упаковки оказывают значительное влияние на механические свойства кристаллов.

10. ПРИМЕРЫ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Большинство элементов имеет кристаллические решетки, обладающие высокой симметрией, — кубические, гексагональные (тригональные) или тетрагональные. Кратко рассмотрим решетки кристаллов, относящихся к различным структурным типам.

ГЦК решетку ($Fm\bar{3}m$) имеют Cu, Ag, Au, Pb, Al, Pd и другие металлы (рис. 28). В элементарной ячейке имеется 4 атома (в вершинах и центрах граней куба). Коэффициент упаковки $q=0,74$. Обратная решетка — объемно-центрированная кубическая. ОЦК решетку ($Im\bar{3}m$) имеют α -Fe, W, Na, Ca, K (рис. 29). Ячейка содержит 2 атома (в вершинах и центре куба). Коэффициент упаковки $q=0,68$. Обратная решетка — кубическая

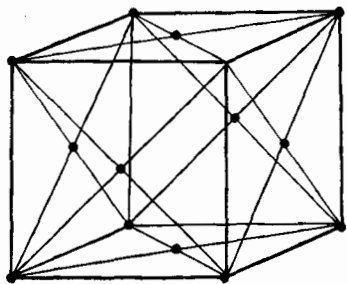


Рис. 28. Гранецентрированная кубическая решетка

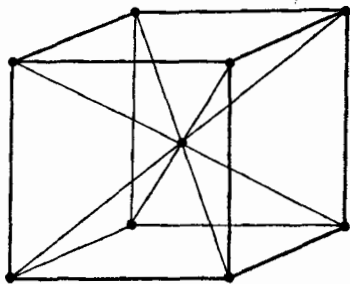


Рис. 29. Объемно-центрированная кубическая решетка

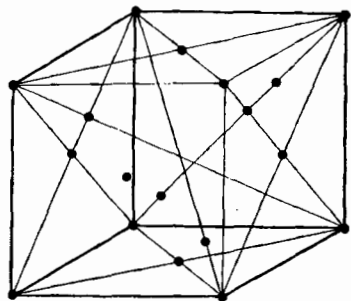


Рис. 30. Решетка типа алмаза

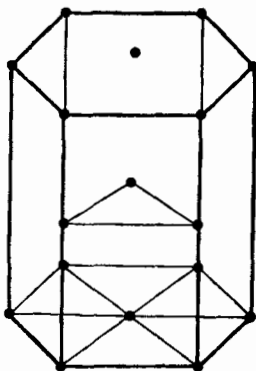


Рис. 31. Гексагональная плотноупакованная ($c/a=1,633$) структура

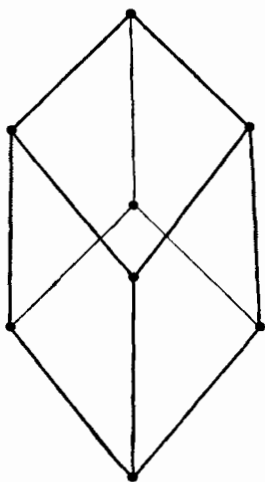


Рис. 32. Ромбоэдрическая (тригональная) решетка

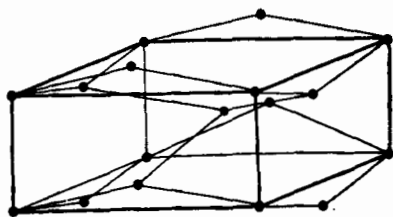


Рис. 33. Тетрагональная решетка β -Sn

гранецентрированная. Решетка типа алмаза ($Fd\bar{3}m$). Ее имеют Si, Ge, α -Sn (рис. 30). Ячейка содержит 8 атомов. Коэффициент упаковки $q=0,32$. Гексагональную решетку ($P6_3/mmc$) имеют Be, Mg, Cd, Ti, Zn (рис. 31). В ячейке содержится 2 атома. Коэффициент упаковки $q=0,74$. Обратная решетка тоже гексагональная. Ромбоэдрическую решетку ($R\bar{3}m$) имеют Bi, Sb, As, Hg (рис. 32). Ячейка содержит 2 атома. Обратная решетка — ромбоэдрическая. Тетрагональную решетку $I4/amd$ имеет β -Sn (рис. 33). Ячейка содержит 4 атома.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что для гексагональной плотноупакованной структуры $c/a=1,633$. Рассчитать углы между плоскостями: $\alpha = (0001) \wedge (10\bar{1}1)$, $\beta = (0001) \wedge (11\bar{2}1)$.

Решение

Гексагональная решетка характеризуется упаковкой атомов по схеме $ABAB...$ (рис. 34). В этой решетке три атома первого слоя

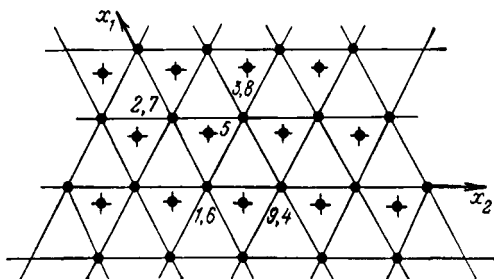


Рис. 34

(1, 2, 3) и один атом второго слоя (5) образуют правильный тетраэдр. Сторона тетраэдра (период решетки вдоль осей x_1 и x_2) $a=2R$. Высота тетраэдра $h = c/2 = 2R\sqrt{2/3}$, откуда $c = 4R\sqrt{2/3}$.

Следовательно, $c/a = 2\sqrt{2/3} = 1,633$. Углы между плоскостями можно рассчитать по формуле

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 l_1 l_2}{\sqrt{\left[h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 l_1^2 \right] \left[h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 l_2^2 \right]}}$$

откуда $\alpha = 62^\circ 31'$, $\beta = 72^\circ 58'$.

2. Имеется кристалл, содержащий три взаимно перпендикулярные неэквивалентные плоскости симметрии. Определить набор элементов симметрии, сингонию и класс симметрии. Построить гномостереографическую проекцию.

Р е ш е н и е

Линия пересечения двух перпендикулярных плоскостей является осью симметрии второго порядка. Следовательно, в кристалле содержится три двойные оси. При пересечении плоскости симметрии чет-

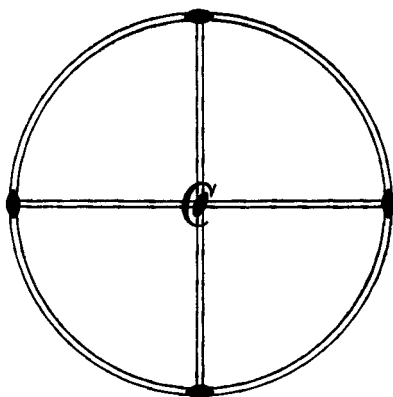


Рис. 35

ной осью появляется центр инверсии, находящийся в точке пересечения. Таким образом, в кристалле имеются следующие элементы симметрии: 2, 2, 2, $\overline{1}$ ($3L_23PC$).

Кристалл принадлежит к ромбической сингонии, класс симметрии $D_{2h} = m\overline{3}m$ ($3L_23PC$). Гномостереографическая проекция имеет следующий вид (рис. 35).

3. Полагая атомы жесткими сферами радиуса r , оценить, насколько изменится радиус атома металла, имеющего ОЦК решетку, если при 77 К $a = 3,46 \text{ \AA}$, а при 293 К $a = 3,51 \text{ \AA}$.

Р е ш е н и е

Для ОЦК решетки длина телесной диагонали $a\sqrt{3} = 4r$. Тогда $r = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 0,433a$; $\Delta r = 0,433\Delta a$; $\Delta a = 0,05\text{\AA}$ → $\Delta r = 0,021\text{\AA}$, т. е. на 1,4%.

4. Плотность серебра $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, атомный вес 107,868. Определить число атомов в единице объема и постоянную решетки.

Р е ш е н и е

Объем, занимаемый одной грамм-молекулой, $V = A/\rho$, где A — атомный вес, ρ — плотность. В килограмм-молекуле содержится $N = 6,02 \cdot 10^{26}$ атомов. Отсюда число атомов n в единице объема равно

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N\rho}{A} = 5,8 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Масса элементарной ячейки серебра $M = a^3\rho$, с другой стороны, $M = m_{\text{H}}zA$, где m_{H} — масса атома водорода, z — число атомов в элементарной ячейке. Приравняв правые части, получим

$$a^3\rho = m_{\text{H}}zA,$$

откуда

$$a = \left(\frac{m_{\text{H}}zA}{\rho} \right)^{1/3} = \left(\frac{1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 4 \cdot 107,868}{10,5 \cdot 10^3} \right)^{1/3} = 4,086 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

или $4,086\text{\AA}$.

5. Записать выражение для определения угла между направлениями $[h_1k_1l_1]$ и $[h_2k_2l_2]$ для кристаллов кубической и ромбической сингоний. Показать, что плоскость (hkl) перпендикулярна направлению $[hkl]$ в кубическом кристалле и не перпендикулярна в ромбическом.

Р е ш е н и е

Для любой системы координат угол φ между двумя векторами

$$\vec{r}_1 = h_1\vec{a} + k_1\vec{b} + l_1\vec{c} \text{ и } \vec{r}_2 = h_2\vec{a} + k_2\vec{b} + l_2\vec{c}$$

определяется выражением

$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}};$$

для кубической системы $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 a^2 + k_1 k_2 b^2 + l_1 l_2 c^2}{\sqrt{h_1^2 a^2 + k_1^2 b^2 + l_1^2 c^2} \sqrt{h_2^2 a^2 + k_2^2 b^2 + l_2^2 c^2}};$$

для ромбической системы $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 a^2 + k_1 k_2 b^2 + l_1 l_2 c^2}{\sqrt{h_1^2 a^2 + k_1^2 b^2 + l_1^2 c^2} \sqrt{h_2^2 a^2 + k_2^2 b^2 + l_2^2 c^2}}.$$

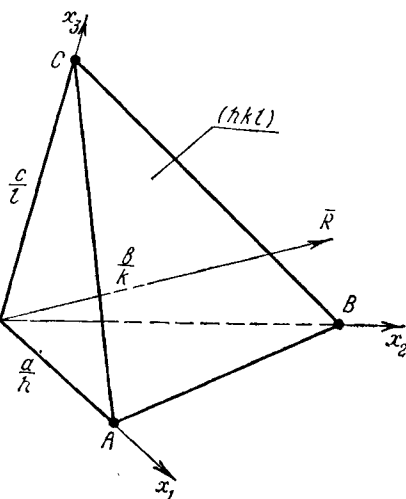


Рис. 36

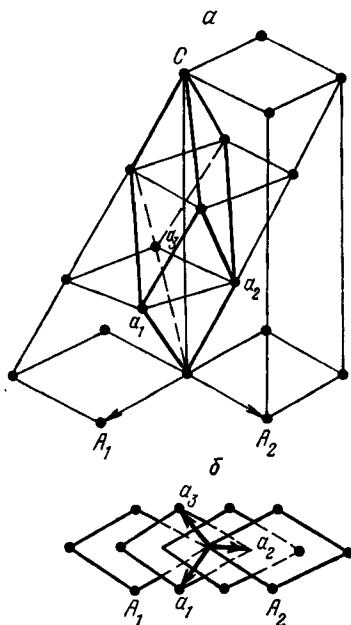


Рис. 37

Пусть плоскость (hkl) отсекает по координатным осям отрезки $\frac{a}{h}$; $\frac{b}{k}$; $\frac{c}{l}$ соответственно (рис. 36). Вектор $\bar{R}$, совпадающий с направлением $[hkl]$, можно записать в виде $\bar{R} = h\bar{a} + k\bar{b} + l\bar{c}$. Вектор $\bar{R}$ будет перпендикулярным плоскости (hkl) , если он перпендикулярен двум прямым, лежащим в этой плоскости. Запишем скалярные произведения векторов $\bar{R}$ и $\overline{AB}$, где $\overline{AB} = \frac{\bar{b}}{k} - \frac{\bar{a}}{h}$:

$$(\bar{R} \cdot \overline{AB}) = (h\bar{a} + k\bar{b} + l\bar{c}) \left(\frac{\bar{b}}{k} - \frac{\bar{a}}{h} \right) = \frac{h}{k} (\bar{a}\bar{b}) + \frac{l}{k} (\bar{c}\bar{b}) -$$

$$-\frac{k}{h}(\bar{b}\bar{a}) = \frac{l}{h}(\bar{c}\bar{a}) + b^2 - a^2.$$

Для кубической системы $a=b=c$, $(\bar{a}\bar{b}) = (\bar{c}\bar{b}) = (\bar{a}\bar{c}) = 0$. Следовательно, $(\bar{R} \cdot \overline{AB}) = 0$. По аналогии $(\bar{R} \cdot \overline{AC}) = 0$. Таким образом, вектор $\bar{R}$ (т. е. направление $[hkl]$) перпендикулярен плоскости (hkl) .

Для ромбической системы $(\bar{a}\bar{b}) = (\bar{a}\bar{c}) = (\bar{b}\bar{c}) = 0$, но $a \neq b \neq c$, $(R \cdot \overline{AB}) = b^2 - a^2 \neq 0$. Следовательно, направление $[hkl]$ не перпендикулярно плоскости (hkl) .

6. На рис. 37, а, приведена ромбоэдрическая ячейка и связанная с ней гексагональная (рис. 37, б). Определить условия преобразования осей и индексов при переходе от ромбоэдрической к гексагональной ячейке.

Р е ш е н и е

Выбрав оси A_1, A_2, C , как указано на рис. 37, преобразование осей можно записать следующим образом:

$$A_1 = a_1 - a_2; \quad A_2 = a_2 - a_3; \quad C = a_1 + a_2 + a_3.$$

Запишем матрицу преобразования:

$$\begin{pmatrix} 110 \\ 011 \\ 111 \end{pmatrix} \text{ (модуль 3)}$$

Следовательно, ячейка утроена. Новая гексагональная ячейка не будет примитивной, на нее приходится три атома. Гексагональные индексы H, K, L из ромбоэдрических получаются с помощью преобразований:

$$H = h - k; \quad K = k - l; \quad L = h + k + l.$$

7. Определить векторы обратной решетки для ромбоэдрического кристалла висмута. Постоянная решетки висмута $a = 4,745 \text{ \AA}$, $\alpha = 57^\circ 14'$.

Р е ш е н и е

Для ромбоэдрической решетки $a=b=c$ и $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$. Обратная решетка будет также ромбоэдрической с $a^*=b^*=c^*$ и $\alpha^*=\beta^*=\gamma^*$. Тогда

$$a^* = \frac{[bc]}{V}; \quad \cos \alpha^* = \frac{\cos^2 \alpha - \cos \alpha}{\sin^2 \alpha} = -\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha}.$$

Объем элементарной ячейки равен

$$V = a^3 (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)^{1/2} = 70,73 \text{ \AA}^3.$$

Следовательно, вектор обратной решетки висмута

$a^* = \frac{a^3 \sin \alpha}{V} = 0,267 \text{ \AA}^{-1}$ и $\cos \alpha^* = -\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} = -0,351$, откуда $\alpha^* = 110^\circ 33'$.

8. Рассчитать равновесную концентрацию дефектов в кристалле по Шоттки и по Френкелю.

Решение

Пусть U — энергия образования дефекта Шоттки, n — число вакансий в кристалле, N — число мест в решетке, занятых атомами. Общая энергия, требуемая для образования n дефектов, $E = nU$.

Энтропия системы $S = k \ln W$, где $W = \frac{(N+n)!}{N! n!}$. Тогда свободная энергия при температуре T К $F = nU - TS = E - TS$, или, используя формулу Стирлинга,

$$\ln x! = x \ln x - x \text{ для } x \gg 1;$$

$$F = nU - kT[(N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N].$$

Для равновесного состояния

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = U - kT \ln \frac{N+n}{n}; \quad \frac{n}{N+n} = e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Так как в реальном случае $n \ll N$, то $\frac{n}{N} = e^{-\frac{U}{kT}}$.

Пусть U — энергия, необходимая для перехода атома в междоузлие, N — общее число атомов в решетке, N' — число возможных мест в междоузлиях и n — число междоузлий, занятых атомами.

В этом случае $W = \frac{N!}{n! (N-n)!} \frac{N'!}{n! (N'-n)!}$. Используя вывод, изложенный выше, получим для равновесного состояния $\frac{U}{kT} = \ln \frac{n^2}{(N-n)(N'-n)}$, или $\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = e$. Так как $n \ll NN'$, $\frac{n}{\sqrt{NN'}} = \exp^{-\frac{U}{2kT}}$.

9. Определить число элементарных ячеек моноклинного селена в 1 см^3 ($a = 12,74 \text{ \AA}$, $b = 8,04 \text{ \AA}$, $c = 9,25 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ 04'$).

10. Определить, является ли твердый раствор углерода в железе (ГЦК) раствором замещения. Плотность раствора $\rho = 8,142 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; период решетки $a = 3,583 \text{ \AA}$. Концентрация углерода 0,008.

11. Рассчитать межплоскостное расстояние для плоскости (123) в ромбоэдрической ячейке с углом $\alpha = 60^\circ$.

12. Какие плоскости в гранецентрированной и объемно-центрированной кубических решетках имеют наиболь-

шую ретикулярную (т. е. плотность упаковки) плотность? Определить направления с максимальной плотностью расположения атомов.

13. Записать индексы зон кубического кристалла, имеющих оси $0I$ и $0II$ (рис. 38). Какие из следующих плоскостей (110) , (211) , (321) и (311) принадлежат к одной зоне? Определить индексы зоны.

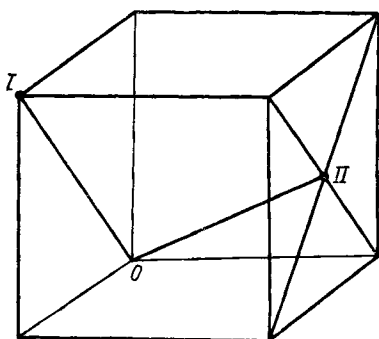


Рис. 38

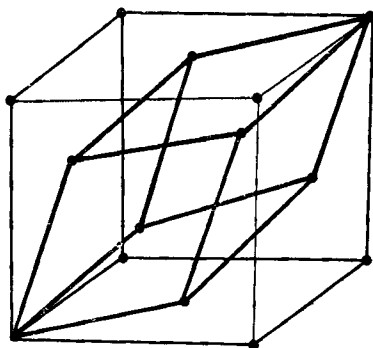


Рис. 39

14. В гранецентрированную кубическую ячейку вписан ромбоэдр таким образом, что две его вершины совпадают с вершинами куба, а ребра являются векторами, соединяющими данную вершину с атомами, лежащими в центрах ближайших граней (рис. 39). Какую часть объема куба занимает ромбоэдр?

15. Определить кристаллохимические (атомные) радиусы металлов. Параметры решеток (в $\text{\AA}$) приведены в таблице

ГЦК					ОЦК				
Al	Ni	Cu	Ag	Au	Fe	Cr	Nb	Mo	V
4,05	3,52	3,61	4,09	4,08	2,87	2,88	3,30	3,15	3,03

16. Определить ионные радиусы катионов в соединениях со структурой типа NaCl . Считать, что в структуре ионных кристаллов осуществляются контакты между

ионами разных знаков. Величины ионных радиусов: I^- — 2,20 Å; Cl^- — 1,81; O^{2-} — 1,36; $NaCl$ — 5,63; KCl — 6,28; RbI — 7,33; SrO — 5,14; CaO — 4,80; MgO — 4,20 Å.

17. Используя приведенную на рис. 40 стереографическую проекцию кубического кристалла, показать, что 1) для индексов (hkl) полюса S выполняется соотношение $k=h-l$; 2) если угол между полюсами S и T равен

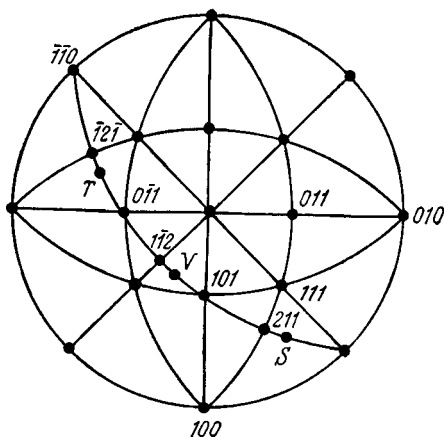


Рис. 40

вен 120° , индексы полюса T — $(\bar{l}, \bar{h}, h-l)$; 3) если угол между полюсами S и V равен 60° , индексы полюса V — $(h-l, \bar{l}, \bar{h})$.

18*. Показать, что в ромбическом кристалле с осевым отношением $a:1:c$ плоскость $(hk0)$ перпендикулярна направлению $[VW0]$ в следующих случаях:

hk	11	11	11	11	12	12	12	13	13	13
VW	32	21	31	41	23	11	21	11	21	31
a	$\sqrt{2/3}$	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/4}$	$\sqrt{3/4}$	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/4}$	$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/6}$	$\sqrt{1/9}$

* Задачи, помеченные звездочкой, взяты из кн.: *Terpstra P. Thousand and one questions on crystallographic problems. Djakarta, 1952.*

19. Определить плотность титана, имеющего гексагональную плотноупакованную структуру с $a=2,950 \text{ \AA}$, $c=4,683 \text{ \AA}$, и α -железа (объемно-центрированная кубическая структура, $a=2,863 \text{ \AA}$). Как изменится плотность железа при переходе его из α - в γ -модификацию (гранецентрированная кубическая структура, $a=3,583 \text{ \AA}$)?

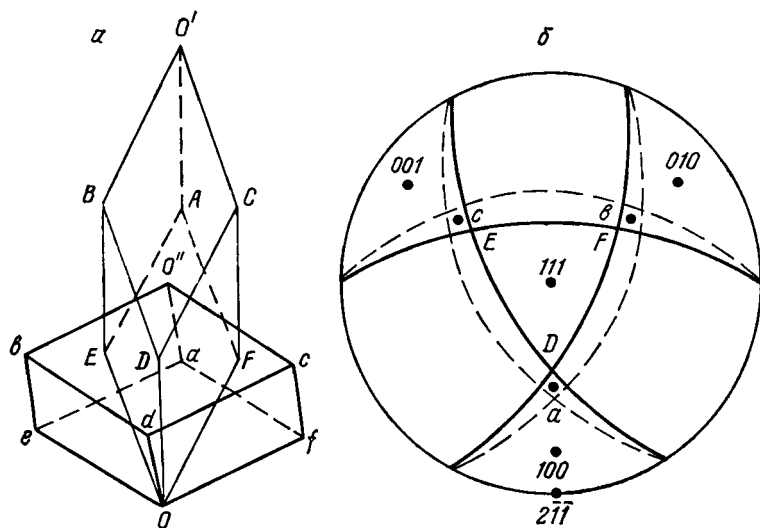


Рис. 41

20. В кристалле ромбической серы плоскость (hkl) лежит на пересечении зон $\bar{[230]}$ и $[041]$. Углы между (hkl) и (100) , (hkl) и (010) равны $51^\circ 28'$ и $70^\circ 18'$ соответственно. Определить индексы (hkl) , угол между (001) и (hkl) и параметры a и c решетки, если $b=12,94 \text{ \AA}$.

21 *. Имеется два ромбоэдра $O'ABCDEF O$ и $o''bcdef o$ (рис. 41, а). Грань $DBO'C$ имеет индексы (100) , грань $FCO'A$ — (010) , грань $EAO'B$ — (001) ; обозначим грань $abo''c$ через a , $fco''a$ через b , $eaob''b$ через c . Стереографическая проекция приведена на рис. 41, б, а сферические координаты граней в таблице

hkl	100	010	001	a	b	c
ρ	$75^\circ 47'$	$75^\circ 47'$	$75^\circ 47'$	$44^\circ 37'$	$44^\circ 37'$	$44^\circ 37'$
φ	90°	330°	210°	90°	330°	210°

Каковы индексы грани a : (311) или (211)? Определить угол между проекциями плоскостей (111) и a . Проверить, выполняются ли следующие преобразования индексов:

DfE	(211)	(121)	(112)	(100)	(010)	(001)	(pqr)	(311)	(100)
dfe	(100)	(010)	(001)	(311)	(131)	(113)	(pqr)	(100)	(211)

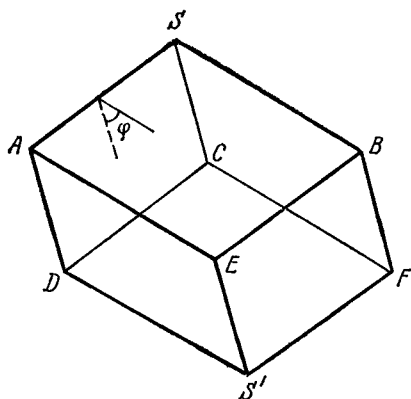


Рис. 42

22*. Пусть в ромбоэдре, приведенном на рис. 42, $AB = a$; $SA = b$; $SS' = c$; $\angle ASB = \alpha$; $(ASBE)(ASCD) = \varphi$; $\lambda = \frac{3a^2}{2c^2}$. Показать, что

- 1) $a = b\sqrt{2\sqrt{1 - \cos\alpha}}$; 2) $c = b\sqrt{3\sqrt{1 + 2\cos\alpha}}$;
 3) $\lambda = \frac{1 - \cos\alpha}{1 + 2\cos\alpha}$; 4) $\cos\alpha = \frac{\cos\varphi}{1 - \cos\varphi}$; 5) $\cos\alpha = \frac{1 - \lambda}{2 + \lambda}$.

23. Показать, что 1) решетка, обратная кубической гранецентрированной, будет кубической объемно-центрированной, и наоборот; 2) решетка, обратная орторомбической базоцентрированной, будет также базоцентрированной орторомбической.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

№ 1. Геометрическая кристаллография

Под структурой понимают закономерное расположение частиц в пространстве. Пространственную решетку можно построить путем периодической трансляции частиц по трем координатным осям на векторы $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ и $\vec{a}_3$. Параллелепипед, образованный этими векторами, называется элементарной ячейкой. Периоды идентичности вдоль осей (периоды решетки) a_1 , a_2 , a_3 и углы между ребрами ячейки α , β , γ — геометрические константы кристалла.

Закономерное повторяющееся расположение атомов в кристалле определяется операциями симметрии или симметрическими преобразованиями. После проведения любого симметрического преобразования, присущего некоторой фигуре, она совмещается сама с собой. При описании симметрии фигур имеют дело не с операциями симметрии, а с соответствующими элементами симметрии.

К элементам симметрии конечных фигур относятся: центр инверсии (симметрии, см. рис. 10); плоскость симметрии (плоскость зеркального отражения, см. рис. 11); оси симметрии — простые, поворотные и инверсионные (см. рис. 14—16).

Поворотные оси обозначаются символами 1, 2, 3, 4, 6, а инверсионные — $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, где числа указывают порядок оси.

В бесконечных фигурах (реальных кристаллах) кроме перечисленных элементов симметрии имеются плоскости скользящего отражения (см. рис. 12) и винтовые оси (рис. 43).

По наличию тех или иных элементов симметрии кристалл можно отнести к одному из 32 видов (классов) симметрии. Кристаллографические классы, в свою очередь, можно объединить в группы, относящиеся к семи кристаллографическим системам (сингониям): триклин-

ной, моноклинной, ромбической, тригональной (ромбоэдрической), тетрагональной, гексагональной и кубической.

Кроме понятия симметрии существует также понятие антисимметрии. Антисимметрическое преобразование — это симметрическое преобразование, сопровождаемое переменной знака (или цвета белого на черный), точек или частей фигуры (рис. 44).

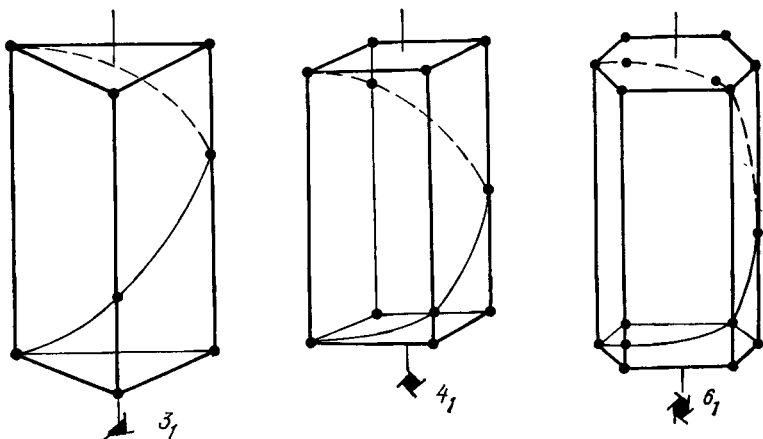


Рис. 43. Примеры винтовых осей 3_1 , 4_1 , 6_1

Совокупность всех операций симметрии для фигуры образует группу симметрии. По числу классов существует 32 точечные группы симметрии. Для реальных кристаллов, обладающих элементами симметрии бесконечных фигур, выведено 230 пространственных групп симметрии. С учетом антисимметрии имеются 122 точечные и 1651 пространственная группа симметрии. При всем многообразии пространственных решеток существует всего 14 видов трансляционных решеток (или решеток Бравэ, см. рис. 27).

Пространственные решетки многих металлов совпадают с трансляционными. Однако существуют и сложные решетки, которые можно рассматривать как совокупность нескольких примитивных решеток, вставленных одна в другую. Сложные решетки называют решетками с базисом. Под базисом понимают совокупность координат

минимального числа частиц, трансляцией которых по осям можно получить данную решетку.

Следует также упомянуть о координационном числе, т. е. о числе ближайших соседних атомов, и координа-

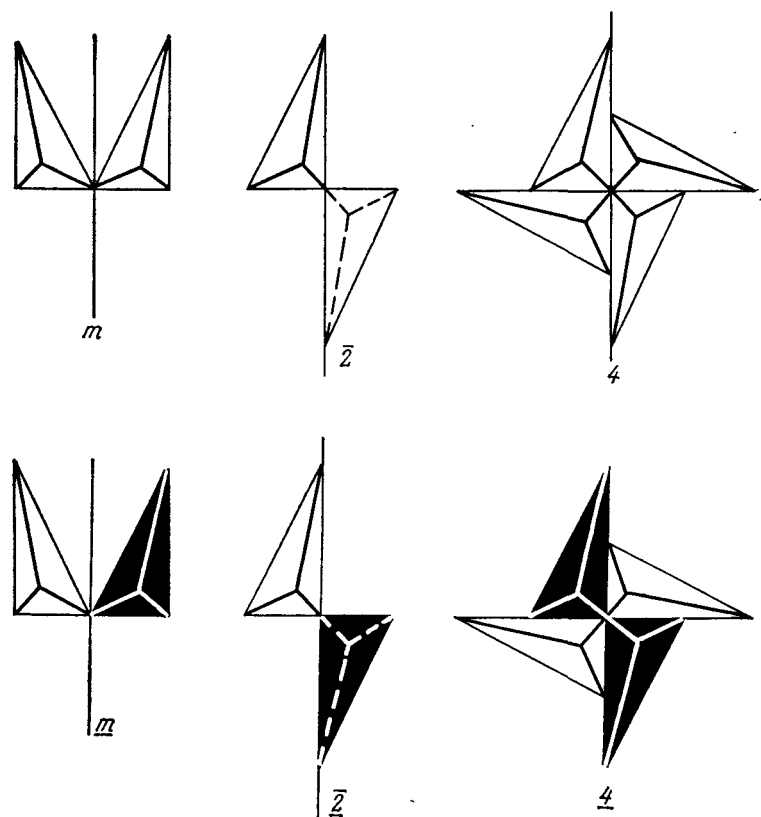


Рис. 44. Фигуры, обладающие симметрией и антисимметрией (элементы антисимметрии подчеркнуты снизу)

ционном многограннике, получающемся при соединении центров этих атомов.

Для того чтобы охарактеризовать положение грани относительно координатных осей, пользуются так называемыми индексами Миллера (кристаллографическими индексами). Совокупность индексов плоскости назы-

вается символом плоскости и записывается (hkl) . Если плоскость пересекают отрицательные направления осей, символ записывается $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Обозначение $\{hkl\}$ соответствует совокупности плоскостей, например $\{100\}$ заменяет (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ и $(00\bar{1})$ (рис. 45).

При индцировании кристаллов гексагональной и тригональной сингоний обычно пользуются системой координат из вертикальной оси (оси шестого порядка) и трех

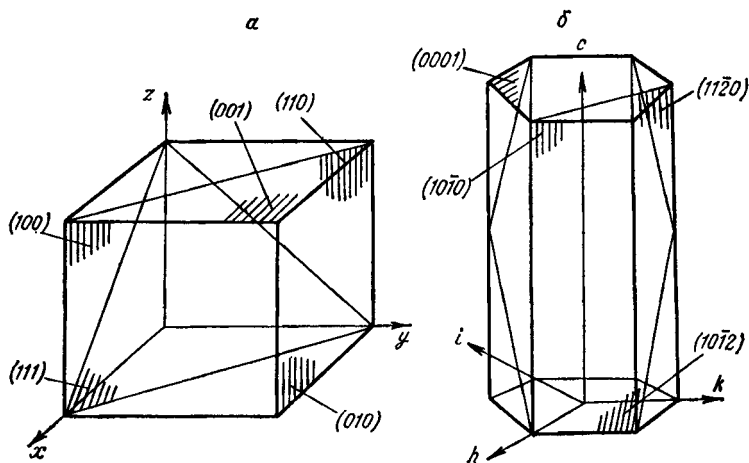


Рис. 45. Важнейшие плоскости в кубической (а) и гексагональной (б) решетках кристаллов

горизонтальных осей, перпендикулярных вертикальной и расположенных под углом 120° друг к другу. В результате для определения положения в плоскости необходимо четыре индекса $hkil$, причем $h+k+i=0$.

Для кубических решеток плоскость с индексами (hkl) перпендикулярна направлению с такими же индексами $[hkl]$. Для кристаллов, принадлежащих к другим сингониям, это не всегда выполняется. Индексы основных направлений в кубической и гексагональной решетках приведены на рис. 46.

Индексы направления $[UVW]$, по которому пересекаются плоскости $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, определяются из выражений

$$U = k_1l_2 - k_2l_1; \quad V = l_1h_2 - l_2h_1; \quad W = h_1k_2 - h_2k_1.$$

Аналогично индексы плоскости (hkl), в которой лежат направления $[U_1V_1W_1]$ и $[U_2V_2W_2]$, определяются как

$$h = V_1W_2 - V_2W_1; \quad k = W_1U_2 - W_2U_1; \quad l = U_1V_2 - U_2V_1.$$

Серия граней, пересекающихся так, что ребра их параллельны, называется кристаллографической зоной, а общее направление этих ребер называется осью зоны.

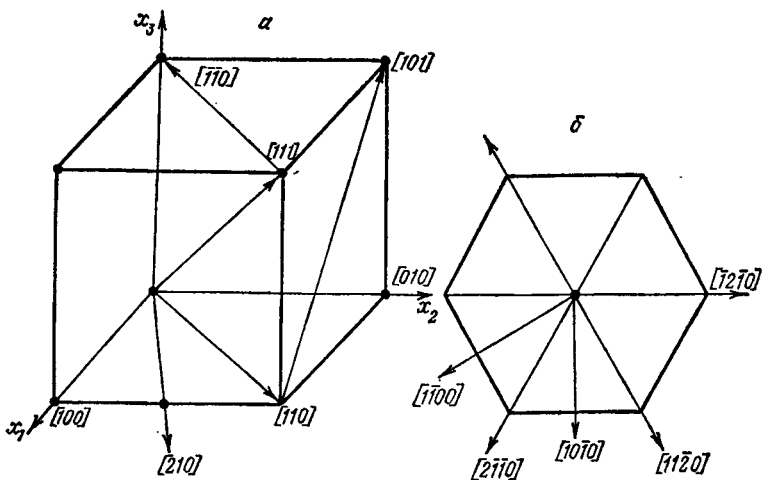


Рис. 46. Примеры кристаллографических направлений в кубической (а) и гексагональной (б) решетках

Между индексами оси зоны $[UVW]$ и индексами (hkl) плоскостей, принадлежащих данной зоне, существует следующая зависимость:

$$hU + kV + lW = 0.$$

Практическая часть

1. Нарисовать кристаллические решетки Na, Au, Ge, Sb. Рассчитать коэффициент заполнения элементарной ячейки.
2. Построить координационные многогранники для Fe, Cu, Mg, Sn.
3. Нарисовать элементы симметрии куба и ромбоэдра.
4. Объяснить действие следующих элементов симметрии и антисимметрии: m и $\underline{m}$, 4 и $\underline{4}$.

5. Записать индексы ряда плоскостей в кубе и гексагональной призме.

6. Определить ретикулярную плотность (плотность заполнения) для плоскостей (0001) , $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ гексагональных кристаллов Ti и Cd с $c/a = 1,587$ и $1,886$ соответственно.

7. Записать индексы плоскостей, принадлежащих зонам $[100]$, $[110]$, $[111]$.

№ 2. Построение сетки Вульфа и решение с ее помощью некоторых кристаллографических задач

Для решения кристаллографических задач широко применяется сетка, предложенная русским кристаллографом Ю. В. Вульфом. Сетка Вульфа представляет собой стереографическую проекцию системы меридианов и параллелей сферы.

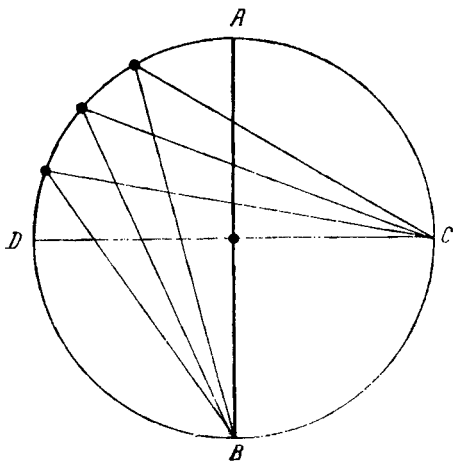


Рис. 47. К построению сетки Вульфа

Для ее построения проведем окружность радиусом 10 см, на которой обозначим два диаметра — вертикальный AB и горизонтальный CD . На внешний круг и диаметры через выбранный угловой интервал (на стандартной сетке через 2°) нанесем отметки (рис. 47). Далее

необходимо построить меридианы и параллели сетки Вульфа, для чего используют метод построения окружностей по трем точкам. Пусть радиус сетки $OA = R$. Меридиан сетки Вульфа — дуга окружности радиуса $R_m = NM$, проходящая через точки ANB (рис. 48). Треугольник NBO подобен треугольнику NMK , следовательно, $\frac{NM}{BN} = \frac{KN}{ON}$, откуда $R_m = NM = \frac{BN \cdot KN}{ON}$.

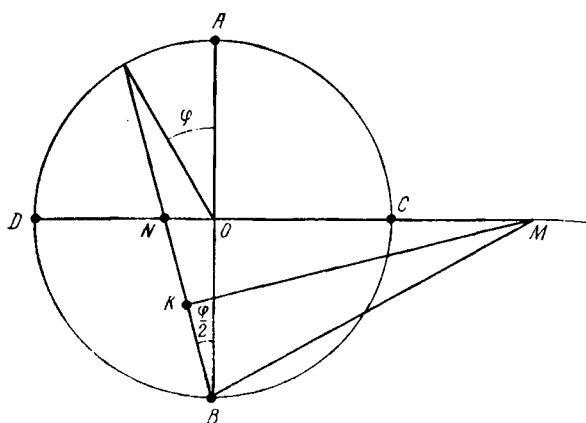


Рис. 48. К построению меридиана сетки Вульфа

Так как

$$ON = R \operatorname{tg} \varphi/2 \text{ и } BN = \frac{R}{\cos \varphi/2},$$

то

$$KN = \frac{BN}{2} = \frac{R}{2 \cos \varphi/2}, \quad R_m = \frac{R}{\sin \varphi}.$$

Аналогичным образом строятся параллели сетки Вульфа. Параллель сетки Вульфа — дуга окружности радиуса $R_n = EM$, проходящая через точку SES' (рис. 49). Треугольник OEC подобен треугольнику KEM ; $\frac{EM}{EK} = \frac{EC}{EO}$; $R_n = EM = \frac{EK \cdot EC}{EO}$.

Так как

$$EC = \frac{R}{\cos \psi/2}; \quad EO = R \operatorname{tg} \frac{\psi}{2},$$

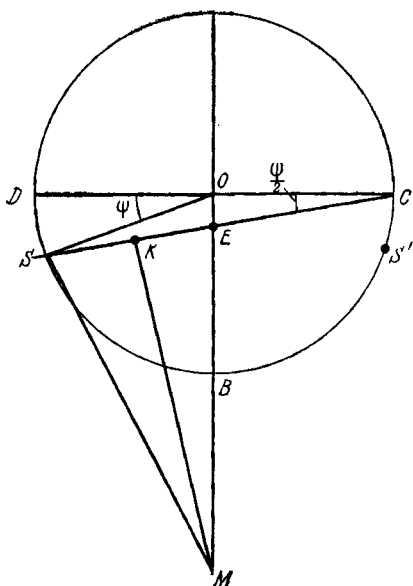


Рис. 49. К построению параллели сетки Вульфа

то

$$\begin{aligned} EK &= \frac{ES}{2} = \frac{SC - EC}{2} = \frac{2R \cos \frac{\psi}{2} - \frac{R}{\cos \psi/2}}{2} = \\ &= \frac{R}{2 \cos \psi/2} \left(2 \cos^2 \frac{\psi}{2} - 1 \right) = \frac{R}{2 \cos \psi/2} \cos \psi, \end{aligned}$$

откуда

$$R_n = R \operatorname{ctg} \psi.$$

Таким образом, построив сетку Вульфа, можно определять угловые соотношения между плоскостями или направлениями в кристалле, строить гномостереографические проекции и т. д. Все построения проводятся на кальке, сложенной на сетку.

Рассмотрим несколько примеров:

1) Определение угловых координат точки (рис. 50). Положение любой точки на сетке Вульфа задается двумя полярными координатами ρ и φ . Вращением кальки выводим искомую точку на один из диаметров сетки и определяем угол ρ . Угол φ определяется по кругу проекций по часовой стрелке от начала отсчета до вспомогательного радиуса, проведенного через точку (калька возвра-

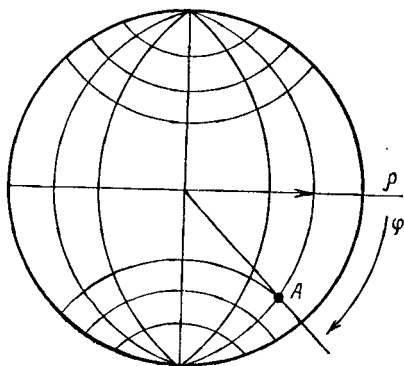


Рис. 50. Определение угловых координат точки

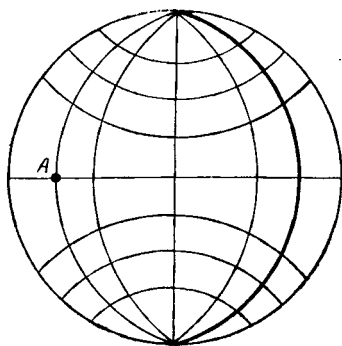


Рис. 51. Построение гномостереографической проекции плоскости

щается в первоначальное положение). Построение стереографической проекции направления проводится в обратном порядке.

2) Построение гномостереографической проекции плоскости по ее стереографической проекции (рис. 51). Вращением кальки добиваемся совмещения стереографической проекции плоскости (дуги большого круга) с одним из меридианов сетки Вульфа. Отсчитываем по горизонтальному диаметру (от точки его пересечения с дугой) 90° . Найденная точка будет гномостереографической проекцией плоскости.

В обратном порядке можно по гномостереографической проекции грани определить ее стереографическую проекцию.

3) Определение угла между гранями кристалла по их стереографическим проекциям (рис. 52). Вращением кальки совмещаем точку пересечения дуг с горизонтальным диаметром сетки

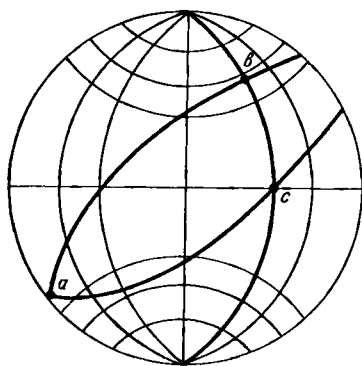


Рис. 52. Определение угла между гранями кристалла

Вульфа. Приняв эту точку за полюс, определяем соответствующую ему стереографическую проекцию (дуга bc). Определяем угол между точками b и c . Этот угол и будет углом между стереографическими проекциями и, следовательно, между гранями.

4) При определении угла между плоскостями по их гномостереографическим проекциям следует помнить, что углы можно определять, выводя точки (полюсы) либо на меридианы, либо на горизонтальный диаметр сетки Вульфа.

Практическая часть

1. С помощью циркуля, транспортира и линейки построить сетку Вульфа (цена деления 10°).
2. Определить сферические координаты направления по заданной проекции.
3. Построить стереографическую проекцию направления по заданным координатам ρ и ϕ .
4. По имеющейся гномостереографической проекции грани построить ее стереографическую проекцию.
5. Определить угол между двумя плоскостями по их гномостереографическим проекциям.
6. Построить гномостереографическую проекцию оси зоны.
7. Построить стереографическую проекцию осей симметрии куба и ромбоэдра.

№ 3. Построение стандартных проекций

При решении многих задач в физическом металловедении и кристаллофизике пользуются так называемыми

стандартными проекциями. Стандартная проекция — это стереографическая проекция нормалей (полюсов) к важнейшим плоскостям кристалла, другими словами — гномостереографическая проекция.

Для кристаллов кубической сингонии стандартная проекция полюсов плоскостей является также и стандартной проекцией кристаллографических направлений с теми же индексами, так как $[hkl] \perp (hkl)$. В случае же кристаллов средних сингоний направление $[hkl]$ не совпадает с нормалью к плоскости (hkl) . Углы между направлениями так же, как и углы между плоскостями (и нормальями), зависят от c/a .

Для построения стандартных проекций кристаллов рассчитывают углы между плоскостями (нормальями). Для кубических —

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}};$$

для гексагональных (и ромбоэдрических в гексагональных осях) —

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2} \times \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_2^2}};$$

для тетрагональных —

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}}.$$

Далее, с помощью сетки Вульфа строятся стандартные проекции. Процесс построения значительно сокращается при использовании симметрии кристалла.

Рассмотрим методику построения стандартной проекции кубического кристалла с осью проекции $[001]$. По формуле рассчитаем углы между плоскостями, приведенными в следующей таблице:

$h_1k_1l_1$	001				010				100			
$h_2k_2l_2$	100	101	011	111	110	101	011	111	110	101	011	111
φ°	90	45	45	55	45	90	45	55	45	45	90	55

Совместим направление [001] с центром сетки Вульфа, вертикальный и горизонтальный диаметры обозначим на кальке [010] и [100] соответственно. Гномостереографическая проекция плоскости (110) располагается на внешнем круге (вследствие перпендикулярности [001] и [110] на угловом расстоянии 45° от осей [010] и [100]). Гномостереографическая проекция плоскости (111) — это точка, удаленная на угол 55° от [001], [010] и [100]. Совместим кальку с проекцией и сетку Вульфа таким образом, чтобы полюс [100] совпадал с полюсом сетки. Проведем линию (совпадающую с параллелью), соответствующую точкам, удаленным на 55° от полюса. Затем совместим с полюсом сетки полюс [010] и снова проведем линию, удаленную на 55° от полюса. Измерим угловое расстояние точки пересечения двух линий от [001] и убедимся, что оно равно 55° . Итак, мы определим положение проекции [111].

Аналогичным образом строятся проекции остальных плоскостей (направлений). Воспользовавшись тем, что направление [001] — ось четвертого порядка, построим полную проекцию. Для построения стереографических проекций можно использовать и полярную сетку (сетку Болдырева), являющуюся стереографической проекцией градусной сетки сферы на экваториальную плоскость, в то время как сетка Вульфа — на меридиональную.

Практическая часть

1. Построить стандартные проекции [110], [111] и [112] для кубического кристалла.
2. С помощью сетки Вульфа перейти от проекции [001] к [110].
3. Рассчитать углы между плоскостями и направлениями для кристалла висмута.
4. Построить стандартную проекцию для кристаллов сурьмы и олова.

№ 4. Рост кристаллов

Кристаллы могут образовываться из пара, раствора, расплава. В любом случае кристаллизация может быть определена как процесс образования в какой-либо ограниченной части объема новой фазы, отделенной от остального вещества поверхностью раздела. С термодинамической точки зрения существует только одна температура, при которой чистый металл в твердом состоянии

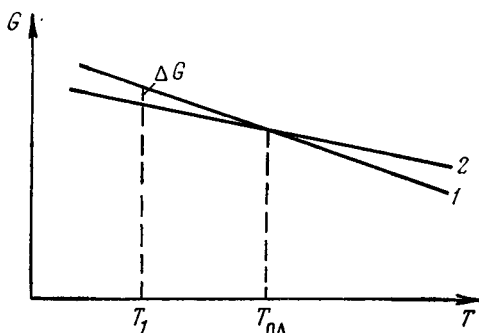


Рис. 53. Изменение свободной энергии жидкого (1) и кристаллического (2) состояний чистого металла в зависимости от температуры

может находиться в равновесии с чистым жидким металлом. При этой температуре (температуре кристаллизации или плавления) свободные энергии твердой и жидкой фаз равны, при более низкой твердая фаза имеет меньшую свободную энергию, следовательно, она будет стабильной; при более высокой стабильна жидкая фаза (рис. 53).

В условиях равновесия в жидкости существуют так называемые комплексы атомов со структурой, соответствующей структуре твердой фазы. До тех пор, пока такие комплексы по размеру остаются меньше критического, соответствующего температуре жидкости (раствора или расплава), центры кристаллизации не образуются. Если же размер комплекса больше критического размера, образуется центр кристаллизации (зародыш), имеющий поверхность раздела с жидкостью. Это приводит к некоторому увеличению свободной энергии системы. Если

образуется зародыш с радиусом большим, чем некоторый критический, то по мере его дальнейшего роста свободная энергия системы уменьшается и начинается процесс кристаллизации; распасться такой зародыш уже не может. Любой же зародыш с радиусом меньше критического имеет тенденцию как к росту, так и к исчезновению.

Для начала кристаллизации жидкость необходимо охладить ниже температуры $T_{пл}$, т. е. переохладить. Чем больше величина переохлаждения, тем больше изменение свободной энергии (см. рис. 53). При этом увеличивается вероятность перехода раствора (расплава) в кристалл.

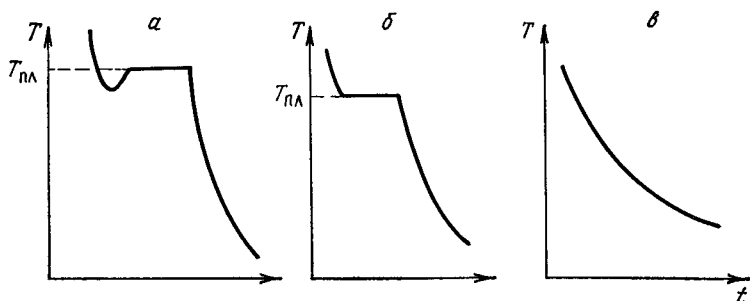


Рис. 54. Кривые охлаждения:

а, б — кристаллизация чистых металлов, *в* — затвердевание аморфного вещества

Рассмотренный процесс называется гомогенным зарождением кристаллов, т. е. зарождением в однородной среде, и наблюдается в каплях свободных от посторонних частиц металлов.

После начала кристаллизации температура жидкости может несколько увеличиться за счет выделения скрытой теплоты плавления. Все металлы имеют сходные кривые охлаждения (рис. 54, *а, б*). У аморфных тел при охлаждении не наблюдается изменения в степени порядка, не выделяется скрытая теплота плавления и кривая охлаждения имеет вид, приведенный на рис. 54, *в*.

В крупных объемах расплавленных металлов зародыши обычно образуются при гораздо меньшем переохлаждении, чем в малых объемах. Этому способствует поверхность, находящаяся в контакте с жидкостью (например, стенка сосуда или пленка окисла). Такой процесс зарождения кристаллов называется гетерогенным.

Процесс кристаллизации в основном определяется двумя величинами — скоростью образования центров кристаллизации (зародышей) и линейной скоростью роста кристаллов, которые зависят от степени переохлаждения (рис. 55). При небольших переохлаждениях увели-

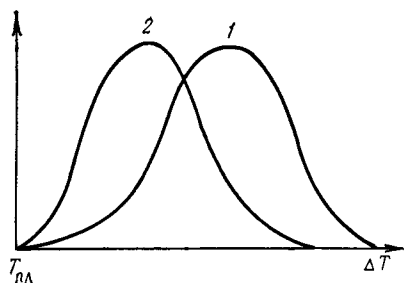


Рис. 55. Зависимость скорости зарождения центров кристаллизации (1) и скорости роста кристаллов (2) от степени переохлаждения

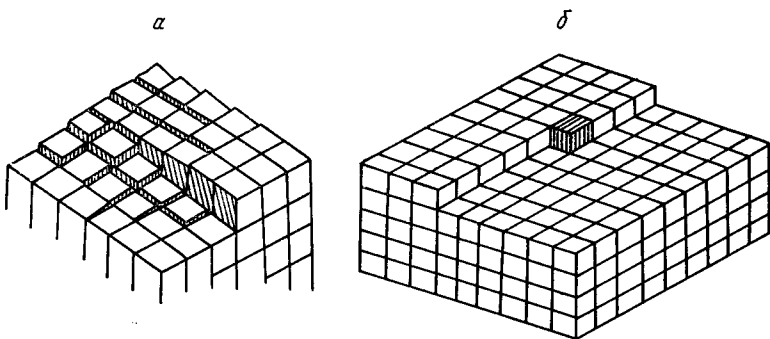


Рис. 56. Различные механизмы роста кристаллов:

а — дислокационная теория Франка—Кабферы; *б* — теория слоистого роста Косселя—Странского

чение скорости образования зародышей и скорости роста обусловлено большой подвижностью частиц в жидкости. Размеры образовавшихся кристаллов зависят от соотношения величин скорости образования зародышей и скорости роста при данном переохлаждении.

При больших переохлаждениях скорость образования зародышей и скорость роста уменьшаются из-за понижения подвижности атомов. Способность системы к фазовому превращению (кристаллизации) сравнительно мала.

личной ориентацией плоскостей кристаллической решетки.

2) Определение ориентации кристаллов по фигурам травления. При взаимодействии кристаллов с травителями растворение граней по разным кристаллографическим направлениям вследствие анизотропности происходит с различной скоростью. В процессе травления на гранях кристалла образуются правильные фигуры, называемые фигурами травления. Фигуры травления на различных кристаллографических плоскостях различны (рис. 58).

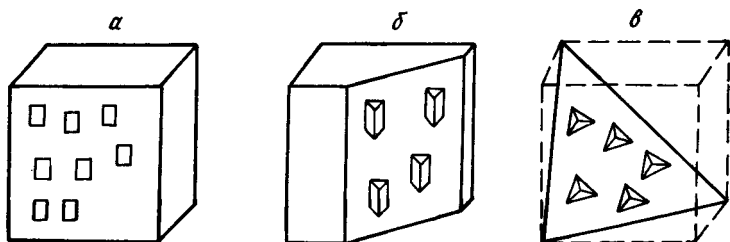


Рис. 58. Фигуры травления на различных плоскостях кристалла германия:

$a - (100)$, $б - (110)$, $в - (111)$

По геометрии фигур травления можно судить об ориентации кристалла с точностью до $2-3^\circ$.

3) Определение плотности дислокаций в кристалле. При травлении кристаллов в местах выхода дислокаций на поверхность образуются ямки травления, образование которых связано с различной скоростью удаления атомов с локального участка вблизи выхода дислокации на поверхность и с поверхности кристалла. Это различие в скоростях травления обусловлено главным образом полем упругих искажений кристаллической решетки вблизи дислокаций. Большое значение имеют также облака атомов примесей, находящихся в окрестности дислокаций.

Плотность дислокаций определяется с помощью металлографического микроскопа как величина, соответствующая числу линий дислокаций, пересекающих площадку размером в 1 см^2 , перпендикулярную линиям дислокаций. Другими словами, подсчитывается число ямок травления на 1 см^2 . Плотность дислокаций, определенная

по числу ямок травления, всегда будет несколько заниженной вследствие того, что часть дислокационных линий образует большие углы с нормалью к поверхности шлифа. По симметрии и форме ямок травления можно определить тип дислокации, а по картине распределения ямок на поверхности шлифа — угол разориентировки малоугловых границ с помощью соотношения

$$\Theta = \frac{h}{b},$$

где h — расстояние между дислокациями, составляющими малоугловую границу; b — вектор Бюргерса.

4) Определение размеров зерна. Для определения размеров кристаллитов на поверхности шлифа необходимо подсчитать количество зерен на некоторой заданной площади шлифа. Эта задача затрудняется тем, что плоские зерна имеют обычно неправильную форму, поэтому внутри геометрически правильного контура, помимо целых, оказываются части зерен. Существуют различные методы, позволяющие определять среднюю площадь зерен. Одним из таких методов является метод угловых точек, предложенный С. А. Салтыковым. Он основывается на следующих положениях: точки стыков плоских зерен однозначно связаны с их числом, в каждой узловой точке количество сходящихся плоских зерен всегда равно трем. Таким образом, подсчитав количество узловых точек M на единице площади (1 мм^2), можно определить среднее число зерен

$$n = \frac{M}{2} \text{ мм}^{-2}.$$

Для получения достаточной точности общее число узловых точек должно составлять примерно 200.

5) Определение фазового состава сплава. Доля площади шлифа, занятая определенной фазой или структурной составляющей, определенным образом совпадает с объемной долей этой фазы или структуры в сплаве. Однако простое перенесение результатов, определенных по площадям, на весь объем образца является неправильным. Применяя методы стереометрической металлографии, а точнее стерсологии, можно, анализируя плоскостную структуру шлифа, построить объемную структуру образца. Для этого пользуются методом случайных секу-

щих Салтыкова. Сущность его в следующем. Если на изображении плоскостного шлифа провести случайную секущую, то она несколько раз пересечет линии границ зерен (рис. 59).

Для каждой структуры существует среднее число пересечений, зависящее только от суммарной протяженности линий на единице площади. Довольно строго было

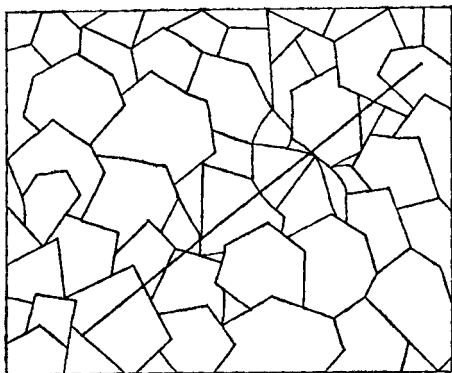


Рис. 59. Случайная секущая

доказано, что абсолютная удельная поверхность системы (фазы) ΣS зависит от числа пересечений на единице длины секущих отрезков m :

$$\Sigma S = 2m \text{ мм}^2/\text{мм}^3.$$

При помощи этого выражения можно изучать фазовый состав образца, например определять содержание углерода в стали.

Практическая часть

1. Ознакомиться с устройством металлографического микроскопа.
2. Приготовить несколько шлифов из различных материалов.
3. Определить степень монокристалличности образца.
4. По фигурам травления определить ориентацию полупроводниковой пластины.

5. Определить плотность дислокаций и угол разориентировки между малоугловыми границами.
6. Определить размеры зерна в образце до и после деформации.
7. Определить содержание углерода в стали.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М., Наука, 1972.
- Вайнгард У.* Введение в физику кристаллизации металлов. М., Мир, 1967.
- Васильев Д. М.* Физическая кристаллография. М., Металлургия, 1972.
- Желудев И. С.* Симметрия и ее приложения. М., Атомиздат, 1976.
- Келли А., Гровс Г.* Кристаллография и дефекты в кристаллах. М., Мир, 1974.
- Костов И.* Кристаллография. М., Мир, 1965.
- Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. В 2-х т. М., Мир, 1977.
- Попов Г. М., Шафрановский И. И.* Кристаллография. М., Высшая школа, 1972.
- Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография. М., Металлургия, 1970.
- Стрикленд-Констэбл Р. Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Л., Недра, 1971.
- Уманский М. М., Золина З. К.* Сборник задач по рентгеноструктурному анализу. М., Изд-во Моск. ун-та, 1972.
- Шаскольская М. П.* Кристаллография. М., Высшая школа, 1976.
- Шубников А. В., Флинт Е. Е., Бокий Г. Б.* Основы кристаллографии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
- Шубников А. В.* Избранные труды по кристаллографии. М., Наука, 1975.

ЭЛЕМЕНТЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

1. ПРИРОДА РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Рентгеновские лучи — это электромагнитные волны, обладающие сравнительно короткой длиной от 10^{-4} до 10^2 Å. Коэффициент преломления рентгеновских лучей мало отличается от единицы: $n = 1 - \delta$, где $\delta = 10^{-6} \div 10^{-5}$. Так же, как и световые лучи, рентгеновские лучи могут быть линейно-поляризованными.

Сплошной спектр рентгеновских лучей возникает при резком торможении падающих на анод электронов. Из электродинамики известно, что в процессе торможения электрического заряда в поле ядер атомов анода возникает электромагнитный импульс, который можно рассматривать как сумму бесконечно большого числа колебаний различных длин волн, изменяющихся от $\min$ до ∞ (рис. 60).

Существование коротковолновой границы сплошного спектра хорошо объясняется квантовой теорией. При торможении электрона его кинетическая энергия $E = eU$, где e — заряд электрона, U — напряжение, может полностью перейти в энергию одного фотона. При этом

$$h\nu_{\max} = eU, \text{ или } h \frac{c}{\lambda_{\min}} = eU,$$

откуда

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{12,39}{U} \text{ Å},$$

если U в кВ.

Характеристический спектр рентгеновских лучей возникает при повышении ускоряющего напряжения на трубке. При некотором, определенном для каждого материала напряжении на фоне непрерывного спектра появ-

ляются максимумы линейного спектра, который является характеристикой материала анода (рис. 61). Характеристический спектр содержит линии нескольких серий. Для тяжелых элементов установлено наличие К-, L-, M-, N-, O-серий. Излучение каждой серии появляется только при достижении определенного значения напряжения, назы-

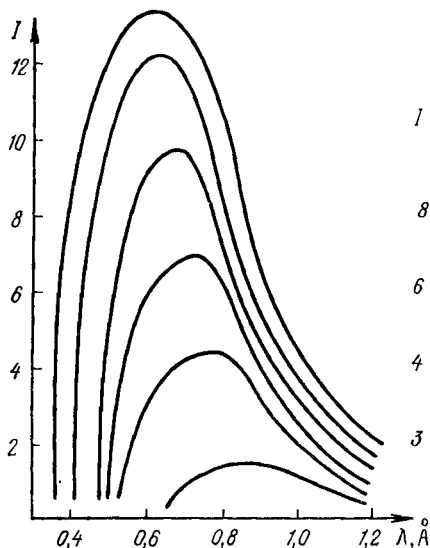


Рис. 60. Распределение интенсивности в сплошном спектре рентгеновского излучения

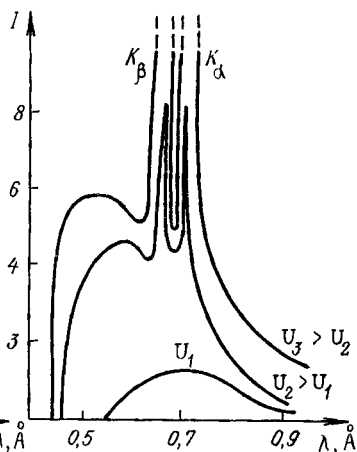


Рис. 61. Распределение интенсивности в спектре излучения молибденовой трубки

ваемого потенциалом возбуждения. Например, потенциал возбуждения К-серии железа равен 7,10; меди — 8,86; молибдена — 20,0 кВ.

Спектры характеристического излучения различных элементов одинаковы по своему строению, а их особенности обусловлены строением электронных оболочек атомов. При увеличении атомного номера элемента анода наблюдается смещение характеристического спектра в сторону коротких волн, т. е. высоких частот. Эта закономерность установлена Мозли, она записывается в виде

$$\sqrt{\nu} = p(z - \sigma),$$

где p — константа, соответствующая данной линии; z — порядковый номер элемента; σ — поправка на экранирование заряда ядра электронами.

Появление линий характеристического спектра обусловлено переходами электронов на внутренние оболочки атомов. Так, переход электронов с L - на K -оболочку приводит к появлению K_{α_1} - и K_{α_2} -линий, с M - на K - — K_{β} -линий. При рассмотрении возникновения серий характеристического излучения необходимо учитывать строение энергетических уровней атома.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

При прохождении рентгеновских лучей через вещество всегда наблюдается ослабление излучения за счет поглощения и рассеяния. В общем случае интенсивность лучей, прошедших через слой вещества толщиной d , подчиняется зависимости

$$I = I_0 \exp(-\mu d),$$

где I_0 — интенсивность падающего пучка рентгеновских лучей; μ — линейный коэффициент ослабления.

Обычно пользуются так называемым массовым коэффициентом ослабления $\mu_m = \mu/\rho$, где ρ — плотность вещества. Коэффициент ослабления можно представить в виде

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho} + \frac{\pi}{\rho},$$

где τ/ρ — коэффициент фотоэлектрического поглощения, зависящий от энергии падающего излучения; σ/ρ — коэффициент рассеяния; π/ρ — коэффициент, характеризующий образование электронно-позитронных пар (при энергии излучения большей, чем 1,022 МэВ). В реальном случае (т. е. при энергии излучения меньшей, чем 0,5 МэВ) основной вклад в ослабление вносит фотоэлектрическое поглощение. Зависимость коэффициента фотоэлектрического поглощения от длины волны используется в селективных фильтрах.

3. ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

В кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей взаимодействием между первичным и рассеянным излучением пренебрегают, т. е. не учитывается многоволновое рассеяние. Кристалл предполагается несовершенным, состоящим из слегка разориентированных блоков (блоков мозаики), имеющих совершенную структуру. Для подсчета интенсивности рассеяния от всего кристалла суммируются интенсивности рассеяния отдельными блоками.

Атомный множитель. Излучение, рассеянное отдельными электронами атома, не совпадает по фазе вследствие того, что электроны не локализованы в одной точке пространства. Поэтому амплитуда волны, рассеянной атомом, всегда меньше суммы амплитуд волн, рассеянных всеми электронами атома. Для учета этого явления вводится так называемая функция (множитель) атомного рассеяния f , которая численно равна отношению амплитуды волны, рассеянной атомом, к амплитуде волны, рассеянной одним электроном. Квадрат функции атомного рассеяния является отношением интенсивности излучения, рассеянного атомом, к интенсивности излучения, рассеянного одним электроном.

Полагая, что распределение электронов $\rho(r)$ в атоме обладает сферической симметрией, функция атомного рассеяния определяется как

$$f = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr,$$

где $\mu = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$ и $U(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$. Функция атомного

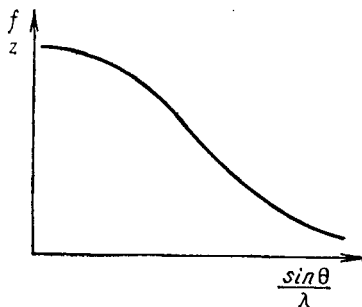


Рис. 62. Зависимость функции атомного рассеяния f от величины $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

рассеяния зависит от величины Θ и отношения $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$

(рис. 62). В предельном случае $\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} = 0\right)$ она численно равна величине полного заряда атома z , что свидетельствует о совпадении направлений рассеянной и падающей волн. При определении величины f иногда следует учитывать эффект дисперсии и вводить соответствующие поправки.

Структурный множитель. При исследовании кристаллов со сложными решетками наблюдается изменение дифракционной картины за счет изменения фазовых соотношений взаимодействия волн, рассеянных от различных плоскостей. Амплитуда волны, рассеянной сложной решеткой, равна сумме амплитуд (с учетом разностей их фаз) волн, рассеянных простыми подрешетками. Выражение для структурной амплитуды можно записать в виде

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j \exp [-2\pi i (Hx_j + Ky_j + Lz_j)],$$

где f_j — функция атомного рассеяния; $H=nh$, $K=nk$, $L=nl$; x_j , y_j , z_j — координаты атомов базиса. Для расчетов часто пользуются тригонометрической формой записи:

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j [\cos 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) - i \sin (Hx_j + Ky_j + Lz_j)].$$

Интенсивность пропорциональна квадрату структурной амплитуды. Следовательно, структурный множитель интенсивности равен

$$|F_{(hkl)}|^2 = \left[\sum_j f_j \cos 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 + \left[\sum_j f_j \sin 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2.$$

При наличии в структуре центра симметрии член с синусом обращается в нуль.

Таким образом, структурный множитель интенсивности для любой пространственной решетки определяется

только координатами и функцией атомного рассеяния базиса.

Температурный множитель (фактор Дебая — Валлеса). Атомы находятся в состоянии непрерывных тепловых колебаний относительно узлов кристаллической решетки. Такие смещения могут достигать значительной величины даже при комнатной температуре. Это явление приводит к изменению разности фаз рассеянного излучения, что сказывается на интенсивности рефлексов рентгенограммы. Следует заметить, что тепловые колебания не только уменьшают интенсивность рефлексов последней, но также увеличивают интенсивность диффузного фона.

Теоретический расчет теплового множителя интенсивности для реальных кристаллов представляет собой довольно сложную задачу, для решения которой необходимо знание всего спектра колебаний решетки. Интенсивность дифракционных рефлексов под действием температуры изменяется согласно выражению

$$I_T = I_0 \exp(-2M),$$

где I_0 — интенсивность отражения при 0 К;

$$M = 8\pi^2 \langle \bar{U}^2 \rangle \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}.$$

Более строгий вывод приводит к следующему выражению:

$$M = \frac{6h^2}{mk\Theta} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2},$$

где h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; m — масса атома; $\frac{\Phi(x)}{x}$ — функция Дебая; Θ — характеристическая температура. Слагаемое $1/4$ учитывает колебания при абсолютном нуле.

Если решетка содержит несколько сортов атомов, то, очевидно, тепловые множители этих атомов будут различаться. Кроме того, при высоких температурах становятся существенными поправки, обусловленные ангармонизмом колебаний.

Угловой множитель. Угловой множитель интенсивности, вообще говоря, включает в себя поляризационный и лоренцевский множители и учитывает зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения элек-

троном от угла Θ . При съемке поликристаллического образца на дифрактометре угловой множитель имеет вид

$$PLG = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta}.$$

Абсорбционный множитель. Абсорбционный множитель $A(\Theta)$ учитывает поглощение рентгеновских лучей в образце и в общем случае зависит от его формы, коэффициента поглощения лучей образцом μ , угла отражения Θ . При съемке на дифрактометре (на отражение) абсорбционный множитель не зависит от угла Θ и равен $\mu/2$.

Множитель повторяемости. Множитель повторяемости P учитывает число эквивалентных плоскостей, участвующих в данном отражении. Он зависит от индексов плоскости и не зависит от угла отражения Θ , в значительной степени зависит от симметрии решетки исследуемого кристалла. С понижением симметрии решетки величина множителя повторяемости уменьшается.

Таким образом, с учетом всех перечисленных множителей интенсивности общее выражение для интенсивности отражения от поликристаллического образца запишется так:

$$I = I_0 \cdot K \cdot PLG \cdot |F|^2 \cdot e^{-2M} \cdot A(\Theta) \cdot P,$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка; K — постоянный множитель, объединяющий общие для всех рефлексов константы.

4. ЭЛЕМЕНТЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Как уже упоминалось, в кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей не учитывается взаимодействие между падающим и рассеянным излучением. Однако для идеального кристалла такой подход является некорректным. В этом случае применима динамическая теория рассеяния, которая развивалась в работах Дарвина, Эвальда, Лауэ и др.

Дарвин рассматривает взаимодействие между прошедшей и многократно рассеянной атомными плоскостями, параллельными поверхности кристалла, волнами (случай Брэгга). Согласно его теории, угол отражения

отличается от угла Вульфа — Брэгга на небольшую величину, которая обусловлена учетом коэффициента преломления. В очень узкой области (для прозрачного кристалла $\sim 10''$) наблюдается полное отражение излучения (рис. 63).

Для строгого вывода интенсивности отражения от прозрачного кристалла, вообще говоря, следует рассматривать три области максимума отражения: область полного отражения и соседние—со стороны меньших и больших углов $\Theta \pm q$ (области I и III на рис. 63). Особенностью отражения, по Брэггу, является различие физического механизма рассеяния в этих областях, обусловленное фазовыми соотношениями между волнами.

Сравнение значений рассеяния, теоретически рассчитанных по формулам динамической теории и экспериментально определенных, показало, что между ними существует расхождение, причем теоретические значения интенсивности намного меньше экспериментальных. Для объяснения этого факта была выдвинута гипотеза мозаичной структуры, согласно которой кристалл состоит из блоков мозаики (областей когерентного рассеяния), слегка разориентированных друг относительно друга. При малых размерах блоков фазовые соотношения между вторичными волнами нарушены и падающая волна ослабляется мало. Если же блоки велики (т. е. кристалл достаточно совершенен), наблюдается ослабление падающей волны вследствие многократного отражения. Это явление называется экстинкцией.

По аналогии с коэффициентом поглощения вводится коэффициент первичной экстинкции, который обуславливает уменьшение интенсивности за счет перекачки энергии от проходящей волны к дифрагированной и обратно по мере проникновения излучения в глубь кристалла. Чем

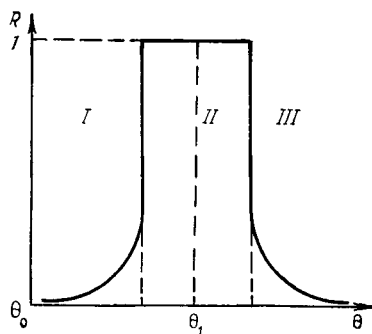


Рис. 63. Изменение отражения от идеального прозрачного кристалла (случай Брэгга)

совершеннее кристалл, тем больше эффект экстинкции. Согласно Дарвину, интенсивность отражения с учетом экстинкции в идеальном кристалле определяется выражением

$$R = \frac{I}{I_0} = QV \frac{\operatorname{th} nq}{nq},$$

где Q — отражательная способность единицы объема; V — объем кристалла; n — число параллельных атомных плоскостей; q — отражательная способность плоскости.

Эффект экстинкции гораздо сильнее, чем обычное поглощение, сказывается на интенсивности отражений от плоскостей с малыми индексами. Так, для отражения (200) кристалла Si (MoK $_{\alpha}$ -излучение) коэффициент первичной экстинкции на несколько порядков больше коэффициента линейного ослабления.

В мозаичных кристаллах наблюдается явление вторичной экстинкции, которое связано с экранированием блоков, расположенных в глубине кристалла, верхними блоками. Это явление так же, как и первичная экстинкция, приводит к ослаблению интенсивности падающей волны, причем ослабление будет большим для сильных рефлексов. Эффект вторичной экстинкции зависит от степени разориентировки блоков мозаики. Вторичную экстинкцию можно учесть, если вместо коэффициента поглощения ввести величину $\mu + gQ$, где g — коэффициент вторичной экстинкции.

Эвальдом и позднее Лауэ была разработана динамическая теория рассеяния рентгеновских лучей в несколько иной форме. Здесь кристалл рассматривается как периодическая структура с непрерывно распределенной электронной плотностью при наличии положительных зарядов, локализованных в центрах атомов. Решается задача о распространении электромагнитных волн в такой структуре с учетом динамического взаимодействия падающей волны и волнового поля кристалла. Решение ее, вообще говоря, значительно затруднено.

Для упрощения решения можно воспользоваться построением Эвальда, хорошо известным из кинематической теории. Если падающая волна характеризуется волновым вектором $\vec{K}_0$, то сфера Эвальда имеет радиус $1/\lambda$ (рис. 64, а). В динамической теории это построение меняется, так как коэффициент преломления рентгеновских

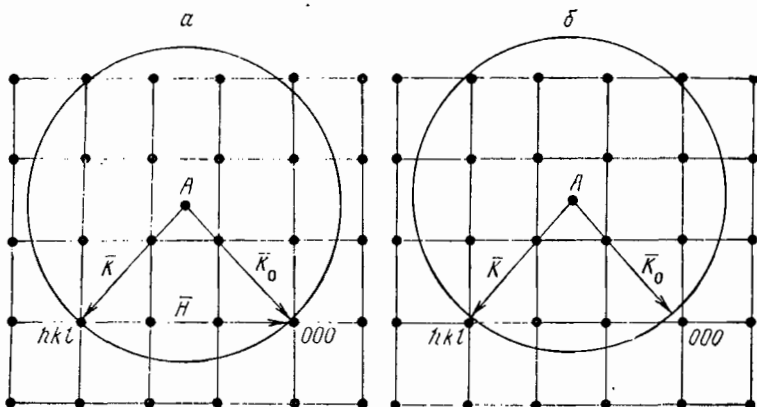


Рис. 64. Сфера Эвальда в обратном пространстве

лучей отличается от единицы ($|\bar{K}| \neq |\bar{K}_0|$). Следовательно, точки 000 и hkl лежат не на сфере отражения, а вблизи ее (рис. 64, б). Используя такое построение, можно определить наличие отражений.

Если кристалл находится в неотражающем положении, т. е. вблизи сферы Эвальда располагается узел 000 обратной решетки, то при изменении направления $\bar{K}_0$ центр распространения (точка А) будет перемещаться по сфере радиуса $\bar{K}_0$ вокруг точки 000. Образовавшаяся поверхность (в данном случае сфера) называется дисперсионной поверхностью. Если вблизи сферы Эвальда располагаются два узла 000 и hkl обратной решетки, то дисперсионная поверхность будет гиперболическим цилиндром (рис. 65). Такой случай называется двухволновым приближением. Система уравнений для векторов индукции, лежащих в плоскости, пер-

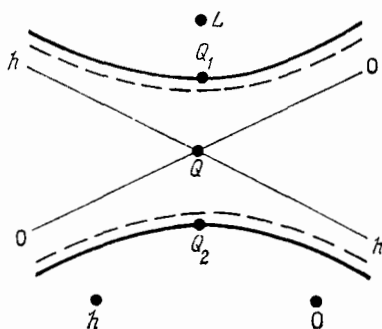


Рис. 65. Дисперсионная поверхность в двухволновом приближении (случай Лауэ)

Если вблизи сферы Эвальда располагаются два узла 000 и hkl обратной решетки, то дисперсионная поверхность будет гиперболическим цилиндром (рис. 65). Такой случай называется двухволновым приближением. Система уравнений для векторов индукции, лежащих в плоскости, пер-

пендикулярной к плоскости отражения, запишется в виде

$$2\varepsilon_0 D_0 = \chi_0 D_0 + \chi_h D_h;$$

$$2\varepsilon_h D_h = \chi_h D_0 + \chi_0 D_h.$$

Если же векторы индукции лежат в плоскости, параллельной плоскости отражения, то

$$2\varepsilon_0 D_0 = \chi_0 D_0 + \chi_h \cos 2\Theta D_h;$$

$$2\varepsilon_h D_h = \chi_h \cos 2\Theta D_0 + \chi_0 D_h,$$

где D_0 , D_h — векторы индукции падающей и отраженной волн; χ — поляризуемость; ε_0 , ε_h — периодически изменяющаяся диэлектрическая проницаемость; Θ — угол Вульфа — Брэгга.

Таким образом, в случае двухволнового приближения в кристалле в области максимума имеются четыре волновых поля (по два поля для каждого состояния поляризации).

В заключение запишем выражения для коэффициентов отражения по Дарвину и Эвальду (для случая Брэгга):

$$R_{I,III}^D = \left| \frac{\chi_h}{\chi_h} \right| (\pm |y| - \sqrt{y^2 - 1})^2;$$

$$R_{I,III}^E = \left| \frac{\chi_h}{\chi_h} \right| (1 - \sqrt{1 - y^2}),$$

где y — угловой параметр.

5. ПРИКЛАДНЫЕ МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

Определение тонкой структуры кристаллов. Применение рентгеноструктурного анализа позволяет определить размеры блоков и микронапряжений и их распределение в образце. Малые (до $10^{-5} \div 10^{-6}$ см) размеры ОКР (областей когерентного рассеяния — блоков) и наличие микроискажений решетки приводят к заметному уширению рефлексов на рентгенограммах.

Метод аппроксимации. В общем случае ширина рефлексов определяется не только упомянутыми физическими факторами и неоднородностью излучения (внутри естественной ширины спектральной линии имеет место некото-

рое распределение интенсивности), но и геометрическими условиями съемки (размерами щелей, поглощением в образце и т. д.). Поэтому при исследовании тонкой структуры необходимо из общей ширины дифракционной линии исключить уширение, обусловленное геометрией съемки. С этой целью применяют съемку эталона, ширина дифракционных линий которого определяется только геометрическими факторами.

Пусть $h(x)$ — функция, описывающая форму кривой интенсивности исследуемого образца, $g(x)$ — функция, описывающая форму кривой интенсивности эталона, и $f(x)$ — функция, описывающая форму кривой, обусловленную физическими факторами. Тогда

$$B = \int h(x) dx, \quad b = \int g(x) dx, \quad \beta = \int f(x) dx$$

— интегральные ширины линий исследуемого образца, эталона и физическое уширение соответственно; B , b , β связаны между собой выражением

$$B = \frac{b\beta}{\int g(x) f(x) dx}.$$

Если известны функции $h(x)$, $f(x)$ и $g(x)$, то можно определить связь между B , b и β . Однако из эксперимента определить $f(x)$ невозможно. Для этого пользуются аппроксимацией функций $g(x)$ и $f(x)$, функциями типа Коши $\frac{1}{1 + \alpha x^2}$ или типа Гаусса $\exp(-\alpha x^2)$.

В свою очередь, кривые $h(x)$, $g(x)$ и $f(x)$ связаны друг с другом зависимостью

$$h(x) = \int g(x - y) f(y) dy,$$

т. е. $h(x)$ есть свертка функций $g(x)$ и $f(x)$.

Если $M(x)$ и $N(x)$ — функции, описывающие распределение интенсивности в $f(x)$ и характеризующие дисперсность блоков и микронапряжения соответственно, то применение свертки дает

$$f(y) = \int N(x) M(x - y) dy.$$

Для определения элементов тонкой структуры кристалла необходимо найти вид функций $N(x)$ и $M(x)$. Их также можно аппроксимировать функциями типа Коши или Гаусса. Если β (истинное физическое уширение) обус-

ловлено m -уширением за счет дисперсности блоков и n -уширением за счет микронапряжений, то

$$\beta = \frac{nm}{\int N(x) M(x) dx}.$$

Найти величину микронапряжений $\frac{\Delta a}{a}$ и размер блоков D можно, определив значения n и m . Нахождение n и m облегчается тем, что они по-разному зависят от угла Θ :

$$n = 4 \left(\frac{\Delta a}{a} \right) \operatorname{tg} \Theta, \quad m = \frac{\lambda}{D \cos \Theta}.$$

Гармонический анализ формы линий. Данный метод позволяет определить элементы тонкой структуры, не прибегая к аппроксимации кривых распределения интенсивности. Каждую из функций в свертке $h(x) = \int g(x-y) f(y) dy$ можно разложить в ряд Фурье:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} F(n) \exp \left(-2\pi i \frac{x}{a} n \right);$$

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} G(n) \exp \left(-2\pi i \frac{x}{a} n \right);$$

$$h(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} H(n) \exp \left(-2\pi i \frac{x}{a} n \right),$$

где $F(n)$, $G(n)$, $H(n)$ — коэффициенты Фурье-разложения $f(x)$, $g(x)$ и $h(x)$ (в общем случае комплексные числа); n — целое число.

Коэффициенты разложения, обусловленные физическими факторами, определяются как

$$F^{\Delta}(n) = \frac{1}{a} \frac{H^{\Delta} G^{\Delta} + H^M G^M}{(G^{\Delta})^2 + (G^M)^2}; \quad F^M(n) = \frac{1}{a} \frac{H^M G^{\Delta} + H^{\Delta} G^M}{(G^{\Delta})^2 + (G^M)^2}.$$

Для симметричной кривой физического уширения $F^M(n) = 0$. Действительную часть коэффициента $F(n)$ можно представить в виде $F^{\Delta}(n) = A^{\Delta} A^{\text{иск}}$, где A^{Δ} , $A^{\text{иск}}$ — коэффициенты, зависящие от дисперсности блоков и микронапряжений соответственно.

Проанализировав два рефлекса, точнее два порядка отражения от одной плоскости, можно определить размеры блоков и микронапряжений:

$$\left(\frac{dA_{L_n}^{6\pi}}{dL_n} \right)_{L_0=0} = -\frac{1}{D}; \quad V \langle \Delta L_{L_n}^2 \rangle = \frac{d_{HKL}}{\pi \sqrt{2}} V \sqrt{-\ln A_n^{\text{иск}}}.$$

Размер блока, определенный таким образом, может отличаться от истинного размера за счет наличия в образце дефектов упаковки и интерференционных эффектов при небольших углах разориентировки блоков. Кроме того, наличие в кристалле дислокаций различных типов приводит иногда к анизотропии микронапряжений. На точность гармонического анализа существенное влияние оказывает корректность проведения эксперимента.

Метод моментов. Для исследования тонкой структуры кристаллов используется метод вторых и четвертых моментов. Он обладает рядом достоинств, связанных с аддитивностью моментов функций, входящих в свертку для дифракционного профиля.

Если распределение интенсивности, обусловленное блоками, представить в виде

$$I(S) = \int_0^\infty \frac{1}{M} \frac{\sin^2(\pi MS)}{(\pi S)^2} g(M) dM,$$

где $g(M)$ — функция распределения блоков по размерам; $S = \frac{2 \sin \Theta}{\lambda} \Theta$ — угол Вульфа — Брэгга, а распределение микронапряжений принять по Гауссу:

$$N(S) = \exp \left(-\frac{S^2}{2 \langle \epsilon^2 \rangle S_0^2} \right),$$

то, определяя моменты второго порядка от этих выражений с учетом побочных дифракционных максимумов и используя свойство аддитивности моментов функций дисперсности и микронапряжений, входящих в свертку для дифракционного профиля, можно получить выражение для дисперсии:

$$W(2\Theta) = \frac{2\Delta(2\Theta)\lambda}{2\pi^2 D \cos \Theta} + 4 \langle \epsilon^2 \rangle \text{tg}^2 \Theta.$$

Решая совместно два таких уравнения для двух порядков отражения, определяют значения D и $\langle \varepsilon^2 \rangle$:

$$D = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{2\Delta_2(2\Theta) b_1 \cos \Theta_2 - 2\Delta_1(2\Theta) b_2 \cos \Theta_1}{\cos \Theta_1 \cdot \cos \Theta_2 \cdot (b_1 W_2 - b_2 W_1)},$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \left(\frac{2\Delta_1(2\Theta) W_2 \cos \Theta_2 - 2\Delta_2(2\Theta) W_1 \cos \Theta_1}{2\Delta_1(2\Theta) b_2 \cos \Theta_2 - 2\Delta_2(2\Theta) b_1 \cos \Theta_1} \right)^{1/2},$$

где $\Delta(2\Theta)$ — угловой интервал, используемый для вычисления $W(2\Theta)$; λ — длина волны; $b_1 = 4 \operatorname{tg}^2 \Theta_1$; $b_2 = 4 \operatorname{tg}^2 \Theta_2$.

Используя моменты четвертого порядка, можно определять параметры тонкой структуры по форме одного рефлекса.

Определение напряжений. С помощью дифрактометра можно определить распределение напряжений, возникающих в образце в процессе обработки. Сумму главных напряжений $\sigma_1 + \sigma_2$ на поверхности образца находят, используя выражение

$$\varepsilon = -\frac{\mu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2),$$

где $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0}$; μ — коэффициент Пуассона; E — модуль Юнга; d_0 — значение межплоскостного расстояния для ненапряженного состояния материала. При этом исследуется распределение деформаций, нормальных к поверхности образца. Если же необходимо провести измерение деформаций в плоскостях, наклоненных на угол ψ к поверхности образца, то последний следует повернуть относительно оси дифрактометра. При этом величина σ_φ определяется из выражения

$$\sigma_\varphi = \frac{E \operatorname{ctg} \Theta (2\Theta_0 - 2\Theta_\psi)}{2(1 + \mu) \sin^2 \psi},$$

где $2\Theta_0$ — брэгговский угол при $\psi = 0$; $2\Theta_\psi$ — брэгговский угол при повороте образца на угол ψ .

Точность в определении напряжений зависит от точности определения межплоскостных расстояний.

Исследование радиационных эффектов в кристаллах. В процессе облучения кристаллов в них образуются различного рода дефекты, сильно влияющие на физические свойства образца. В большей или меньшей степени де-

фекты влияют и на дифракционную картину рассеяния от последнего.

Точечные дефекты (вакансии и междоузельные атомы) изменяют параметры решетки кристаллов, что оказывает влияние на угловое положение рефлексов. При облучении возможно изменение формы, ширины и относительной интенсивности дифракционных линий. Это объясняется процессами дробления блоков (ОКР) и появлением микроискажений. Такие эффекты могут быть как изотропными (одинаковыми для всех рефлексов), так и анизотропными, т. е. зависящими от индексов отражающей плоскости. Иногда может увеличиваться диффузное рассеяние, обусловленное статическими смещениями атомов. Если под действием облучения происходит какое-либо превращение (распад твердого раствора, изменение типа решетки, аморфизация и т. д.), то иногда появляются новые рефлексy и исчезают старые. Исследуя дифракционные характеристики кристалла до и после облучения, можно (особенно в совокупности с исследованием других свойств) получить сведения о дефектах и искажениях, возникающих в решетке кристаллов при облучении. Так, например, сравнив интенсивности рефлексов от различных кристаллографических плоскостей до и после облучения, можно судить об анизотропии атомных смещений в решетке кристалла. Определив влияние облучения на форму дифракционных линий (с помощью Фурье-анализа или метода моментов), получают сведения о субструктуре кристалла, которая связана с количеством дефектов в решетке и расстоянием между ними.

Известно, что плотность дислокаций и характер их распределения в кристаллах изменяются в достаточно широких пределах. Зная характеристики тонкой структуры, а именно размер блоков (ОКР) и величину микронапряжений $V \langle \bar{\epsilon}^2 \rangle$, можно определить плотность дислокаций:

$$N_D = \frac{3n}{D^2} \quad \text{и} \quad N_\epsilon = \frac{K}{b^2} \langle \bar{\epsilon}^2 \rangle,$$

где n — число дислокаций на грани блока (для хаотически распределенных дислокаций $n = 1$); $K = 6\pi \frac{E}{G \ln r/r_0}$;

b — вектор Бюргерса; E — модуль Юнга; G — модуль сдвига; r — расстояние от ядра дислокации; r_0 — радиус ядра дислокации.

Следует, однако, отметить, что к количественным оценкам плотности дислокаций в кристаллах по рентгеновским данным необходимо относиться с известной осторожностью, так как они нормируются на величины, характеризующие тонкую структуру эталона.

Из анализа положения дифракционных рефлексов можно получить сведения о наличии в образце двумерных несовершенств — дефектов упаковки. При этом необходимо учитывать, что смещение линии может произойти и из-за текстуры и других искажений решетки, связанных с напряжениями I рода, причем влияние последних возрастает с увеличением анизотропии материала.

В принципе, зная эффективный размер блоков по двум кристаллографическим направлениям, можно оценить ширину дефекта упаковки для кубических кристаллов.

Исследование точечных дефектов при высоких температурах. Рентгеновский метод позволяет исследовать точечные дефекты, имеющиеся в решетке кристаллов. Известно, что концентрация вакансий зависит от температуры:

$$C_v = \frac{\Delta N}{N} = e^{S_f/k} e^{-E_f/kT},$$

где k — постоянная Больцмана; S_f и E_f — энтропия и энергия образования вакансий соответственно. Образование термических вакансий приводит к увеличению объема кристалла, величина же параметров решетки изменяется незначительно. Следовательно, проводя дилатометрические и рентгенографические измерения размеров образца, можно определить равновесную концентрацию вакансий, пользуясь соотношением

$$C_v(T) = \frac{\Delta N}{N} = 3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right),$$

где $\frac{\Delta L}{L_0}$ и $\frac{\Delta a}{a_0}$ — относительные изменения линейных размеров образца и элементарной ячейки соответственно при температуре T . Это выражение справедливо для кубических кристаллов. Для кристаллов средних сингоний, например гексагональной, следует учитывать наличие

двух значений коэффициента теплового расширения: перпендикулярно и параллельно гексагональной оси. В этом случае равновесную концентрацию вакансий можно определить из соотношения

$$C_V(T) = 2 \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_a - \frac{\Delta a}{a_0} \right] + \left[\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_c - \frac{\Delta c}{c_0} \right],$$

где $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_a$ и $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_c$ — относительные изменения линейных размеров образца перпендикулярно и параллельно гексагональной оси соответственно; $\frac{\Delta a}{a_0}$ и $\frac{\Delta c}{c_0}$ — относительные изменения параметров ячейки в тех же направлениях.

Таким образом, измерив температурную зависимость $C_V(T)$, можно определить энергию и энтропию образования вакансий.

Определение коэффициента диффузии. Если пленку одного материала A напылить на образец другого B (A и B образуют непрерывный ряд твердых растворов), то на рентгенограмме получатся два отстоящих друг от друга на определенном угловом расстоянии рефлекса с одинаковыми индексами для обоих компонентов. После выдержки образца при достаточно высокой температуре интенсивности и профили рефлексов изменятся за счет образования твердого раствора. При выполнении закона Вегарда $a=f(C)$, т. е. величина постоянной решетки зависит от концентрации сплава. В связи с этим узкая линия будет размываться в сторону твердого раствора. Эту размытую линию можно представить как сумму рефлексов от совокупности тонких слоев с определенной постоянной решетки, связанной с концентрацией. Суммирование необходимо проводить по всем слоям. Максимальная интенсивность рефлекса, вообще говоря, должна зависеть от коэффициента диффузии D компонента A в B и от времени диффузии τ .

Определив зависимость отношения интенсивностей образца до и после диффузионного отжига от времени отжига, можно найти D .

Такой метод удобен для исследования процессов диффузии в тонких металлических пленках, так как пучок

Так как

$$EC = \frac{R}{\cos \psi/2}; \quad EO = R \operatorname{tg} \frac{\psi}{2},$$

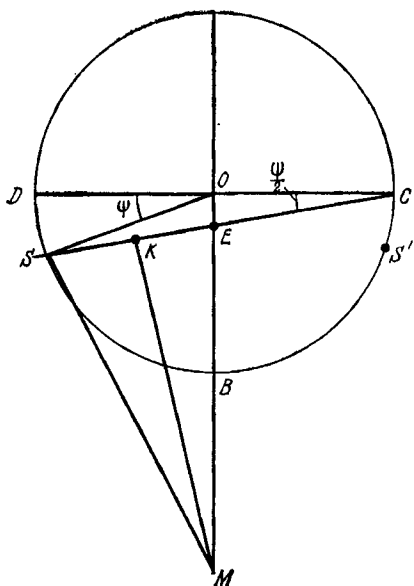


Рис. 49. К построению параллели сетки Вульфа

то

$$\begin{aligned} EK &= \frac{ES}{2} = \frac{SC - EC}{2} = \frac{2R \cos \frac{\psi}{2} - \frac{R}{\cos \psi/2}}{2} = \\ &= \frac{R}{2 \cos \psi/2} \left(2 \cos^3 \frac{\psi}{2} - 1 \right) = \frac{R}{2 \cos \psi/2} \cos \psi, \end{aligned}$$

откуда

$$R_n = R \operatorname{ctg} \psi.$$

Таким образом, построив сетку Вульфа, можно определять угловые соотношения между плоскостями или направлениями в кристалле, строить гномостереографические проекции и т. д. Все построения проводятся на кальке, сложенной на сетку.

Рассмотрим несколько примеров:

1) Определение угловых координат точки (рис. 50). Положение любой точки на сетке Вульфа задается двумя полярными координатами ρ и φ . Вращением кальки выводим искомую точку на один из диаметров сетки и определяем угол ρ . Угол φ определяется по кругу проекций по часовой стрелке от начала отсчета до вспомогательного радиуса, проведенного через точку (калька возвра-

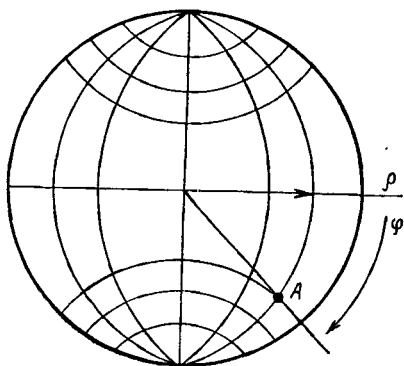


Рис. 50. Определение угловых координат точки

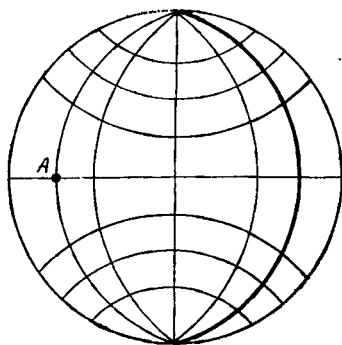


Рис. 51. Построение гномостереографической проекции плоскости

щается в первоначальное положение). Построение стереографической проекции направления проводится в обратном порядке.

2) Построение гномостереографической проекции плоскости по ее стереографической проекции (рис. 51). Вращением кальки добиваемся совмещения стереографической проекции плоскости (дуги большого круга) с одним из меридианов сетки Вульфа. Отсчитываем по горизонтальному диаметру (от точки его пересечения с дугой) 90° . Найденная точка будет гномостереографической проекцией плоскости.

В обратном порядке можно по гномостереографической проекции грани определить ее стереографическую проекцию.

рентгеновских лучей должен проникать через всю толщину образца.

Изучение процессов рекристаллизации. С помощью дифрактометра можно исследовать рекристаллизационные процессы, протекающие в деформированных металлических кристаллах при нагревании. Для этого образец и счетчик устанавливают под углом, соответствующим брэгговскому углу для сильного рефлекса. Затем изменяют его положение на несколько градусов в обе стороны относительно брэгговского угла, счетчик при этом остается неподвижным. В процессе нагрева образца появляются новые зерна и отдельные пики на плавной кривой интенсивности, соответствующие этим зернам. Высота пиков больше, чем статистические флуктуации фона. Подобрав соответствующим образом излучение, можно исследовать динамику роста зерен в процессе рекристаллизации.

Применение двухкристального спектрометра. В последнее время для исследования степени совершенства кристаллов начали широко применяться двух- и трехкристальные спектрометры, в которых нашли экспериментальное применение результаты динамической теории рассеяния рентгеновских лучей. Двухкристальный спектрометр отличается высокой угловой и дисперсионной чувствительностью, а также хорошей воспроизводимостью, является основным прибором для изучения динамических эффектов в дифракции рентгеновского излучения.

Дисперсия системы из двух кристаллов описывается уравнением

$$D_x = \frac{\Delta\lambda}{\Delta\Theta} = \frac{\operatorname{tg} \Theta_{B1} \pm \operatorname{tg} \Theta_{B2}}{\sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2}},$$

где Θ_{B1} и Θ_{B2} — брэгговские углы отражения для первого и второго кристаллов; ω_1 и ω_2 — угловые ширины кривых качания первого и второго кристаллов. Знак «плюс» отвечает положению (n, n) , а знак «минус» — положению $(n, -n)$ кристаллов (рис. 66). В случае достаточно совершенных и идентичных кристаллов в положении $(n, -n)$ дисперсия отсутствует и вращение второго кристалла в малом интервале углов вблизи отражающего положения позволяет снять динамическую кривую качания второго кристалла, ширина которой для совершенных кри-

сталлов (например, кремния или германия) не превышает $10-20''$.

Ширина и форма кривой качания исследуемого кристалла зависит от наличия в нем несовершенств различного типа. Расширение кривой качания наблюдается при наличии произвольно ориентированных дислокаций ($N_D > 10^5 \text{ см}^2$). Если они образуют ориентированную определенным образом сверхструктуру, кривая качания более чувствительна к дислокациям, что проявляется также в виде осцилляций на кривой. Малые деформации

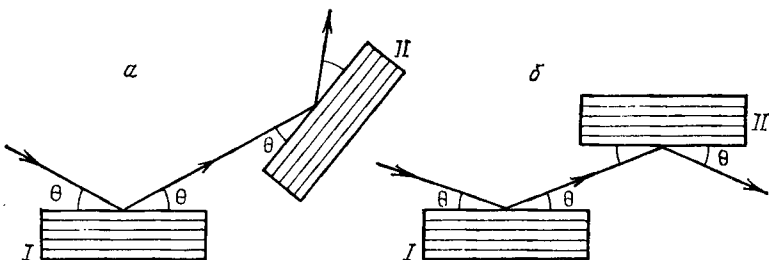


Рис. 66. Расположение кристаллов в двухкристальном спектрометре (схема Брэгг — Брэгг):

a — положение (n, n) , *б* — положение $(n, -n)$

решетки кристалла, вызванные введением примеси (например, при ионном легировании), концентрация которой изменяется по глубине образца, приводят к осцилляциям интенсивности на кривой качания, соответствующим данному распределению.

Двухкристальный спектрометр может быть использован для исследования нарушений решетки в следующих экспериментальных вариантах (положение $(n, -n)$):

а) фотографическая регистрация изображения дифрагированного пучка при фиксированном положении кристаллов — исследование дискретной структуры участка поверхности второго кристалла с целью выявления дефектов, локализованных в приповерхностном слое (двухкристальная топография);

б) измерение интегральной отражательной способности путем вращения второго кристалла с постоянной угловой скоростью — определение интегральной концентрации нарушений решетки;

в) прецизионное определение изменения отражательной способности второго кристалла, т. е. тонкой структуры кривой качания, с целью идентификации типа и пространственного распределения нарушений.

Фиксированная установка двухкристального спектрографа. Первый кристалл установлен в положении максимального отражения, второй ориентирован таким образом, что отражение от него происходит на спадающей части кривой качания (рис. 67).

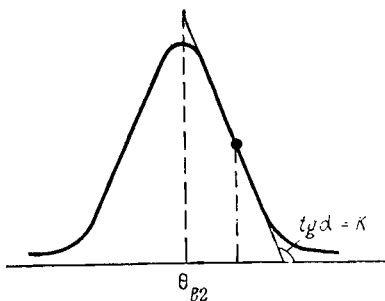


Рис. 67. Выбор рабочей точки двухкристального спектрографа

Интенсивность отражения от несовершенных участков кристалла изменяется в этом случае по сравнению с совершенным участком на величину

$$\Delta I = K(\delta_d \lg \Theta_{B2} + \delta_\theta),$$

где K — наклон кривой качания на полувысоте; δ_d — локальное относительное изменение межплоскостного расстояния отражающих плоскостей; δ_θ — относительный локальный поворот плоскостей кристалла в плоскости векторов падающего и отраженного пучков.

Таким образом, в зависимости от знака относительных изменений локальных параметров кристалла возможно как местное уменьшение, так и увеличение интенсивности излучения, отраженного от малого участка кристалла, содержащего дефект. Ввиду очень малой расходимости пучка соответствующие участки кристалла, имеющие несовершенства, вызывающие поля напряжений (например, дислокацию, некогерентное включение и т. п.), изображаются в масштабе 1:1 на фотопластинке высокого разрешения, расположенной на небольшом расстоянии (2—5 мм) от изучаемого кристалла.

Измерение интегральной отражательной способности кристалла. Первый кристалл зафиксирован в положении максимального отражения, второй колеблется около брэгговского угла отражения с постоянной угловой скоростью ω_x , счетчик гониометра неподвижен и имеет ши-

роко открытую входную щель. Интегральная отражающая способность кристалла R определяется по формуле

$$R = \frac{1}{P_{02}} \int_0^{\beta} P(\beta) d\beta = \frac{\omega_x}{P_{02}} \int_0^{\tau} P(\beta) d\tau = \frac{\omega_x E}{P_{02}},$$

где P_{02} — полная энергия излучения, падающего на кристалл за время измерения τ ; E — полная энергия излучения, отраженного кристаллом за время τ ; $P(\beta)$ — отражательная способность кристалла при отклонении на угол β от брэгговского положения.

Интегральная отражающая способность представляет собой только общую характеристику совершенства кристалла. Она резко возрастает при переходе к мозаичному кристаллу и несколько падает при наличии в совершенном кристалле отдельных дефектов.

Определение профиля кривой качания. Первый кристалл зафиксирован в положении максимального отражения, исследуемый кристалл последовательно поворачивается на малый угол β (шаг $1-3''$). Счетчик с узкой щелью определяет отражательную способность кристалла в зависимости от отклонения от положения максимума отражения. Построение такой кривой качания позволяет определить ее ширину на полувысоте $w(\eta)$. Полуширина кривой качания совершенного кристалла в двухволновом приближении динамической теории определяется рентгенооптической характеристикой

$$\eta_0 = \frac{C |\chi_h| (\gamma_h/\gamma_0)^{1/2}}{\sin 2\Theta},$$

где χ_h — поляризуемость для hkl системы плоскостей; γ_0 и γ_h — направляющие косинусы падающего и отражающего пучков. При наличии искажений решетки — изменения параметра и поворотов — кривая качания расширяется за счет параметра η_d , являющегося сложной функцией средней величины искажений и их концентрации.

Таким образом, полная ширина кривой качания на полувысоте определяется по формуле

$$w(\eta) = 2(\eta_0 + \eta_d)$$

и зависит от величины и концентрации искажений решетки.

ЗАДАЧИ

1. На дифрактограмме порошка вещества, имеющего кубическую решетку, снятой в железном излучении, наблюдались рефлексы при углах Вульфа — Брэгга $15,8^\circ$; $18,3^\circ$; $26,4^\circ$; $31,4^\circ$; $33,0^\circ$; $39,0^\circ$; $43,3^\circ$; $44,7^\circ$. Определить индексы этих рефлексов. Рассчитать постоянную решетки. Определить число молекул в ячейке, если $\rho = 8,30 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и молекулярный вес 292. Длина волны железного излучения $\lambda_{k_\alpha} = 1,935 \text{ \AA}$.

Решение

Известно, что $\sin^2 \Theta_1 : \sin^2 \Theta_2 : \dots = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : \dots$. В нашем случае $\sin^2 \Theta_1 : \sin^2 \Theta_2 : \dots : \sin^2 \Theta_n = 3 : 3,97 : 7,98 : 10,98 : 12 : 16,5 : 19,06 : 20,05$ или, с учетом ошибки измерений, $3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20$. Отсюда искомые индексы будут 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 333. Решетка кубическая гранецентрированная. Используя квадратичную форму для кубических решеток

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

и учитывая $2d \sin \Theta = n\lambda$, получим $a = 6,15 \text{ \AA}$. Плотность вещества равна $\rho = zM/V$, где V — объем элементарной ячейки, M — молекулярный вес, z — число единиц в ячейке. Отсюда (m_H — масса атома водорода)

$$z = \frac{\rho V}{m_H M} = \frac{8,30 \cdot 10^3 \cdot 233,06 \cdot 10^{-30}}{1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 292} = 3,994 \approx 4.$$

2. Рассчитать структурную амплитуду, структурный фактор и определить законы погасаний для решетки типа алмаза. Координаты базиса $[[000, 1/4 \ 1/4 \ 1/4]]$.

Решение

$$F(hkl) = f \left[1 + e^{\frac{\pi i(h+k+l)}{2}} \right] \left[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right] = f F_1 F_2.$$

Если hkl — числа разной четности, то $F_2 = 0$, следовательно, $F = 0$. Если hkl — числа одинаковой четности, то $F_2 = 4$. Тогда для $h+k+l = 4n$ $|F|^2 = 64f^2$; для $h+k+l = 2n \pm 1$ $|F|^2 = 32f^2$; для $h+k+l = 4n+2$ $F = 0$. Погасания наблюдаются при hkl разной четности и при $hkl = 4n+2$.

3. На рис. 68 приведена структура полупроводникового кристалла Cu_2O , характеризующегося пространственной группой $Pn3m$. Определить, какие из правильных систем точек могут быть заняты атомами меди и какие атомами кислорода. ($\rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 6,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; $a = 4,25 \text{ \AA} = 4,25 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$)

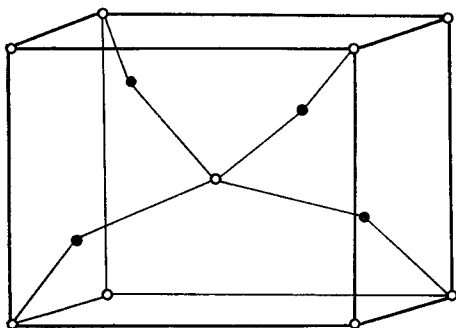


Рис. 68. Структура Cu_2O

Решение

Как и в задаче № 1, число структурных единиц (молекул) в элементарной ячейке определим из выражения

$$z = \frac{\rho V}{m_{\text{H}} M},$$

где $m_{\text{H}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ — масса атома водорода, молекулярный вес Cu_2O $M = 2 \cdot 63,5 + 16 = 143$. Тогда

$$z = \frac{6,2 \cdot 10^3 \cdot 76,76 \cdot 10^{-30}}{1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 143} = 2,004 \approx 2.$$

Следовательно, ячейка Cu_2O содержит четыре атома меди и два атома кислорода. В пространственной группе $Pn3m$ имеются правильные системы точек с кратностью 2, 4, 6, 8, 12, 24 и 48. Вследствие сильного химического различия меди и кислорода они не могут быть размещены статистически, и поэтому системы точек с кратностью выше четырех во внимание не принимаются.

В результате приходим к следующим правильным системам точек:

- 1) 000 1/2 1/2 1/2;
- 2) 1/4 1/4 1/4 1/4 3/4 3/4 3/4 1/4 3/4 3/4 3/4 1/4;
- 3) 3/4 3/4 3/4 3/4 1/4 1/4 1/4 1/4 3/4 1/4 1/4 1/4 3/4.

Кислород может располагаться в положениях 1), а медь — в положениях 2) или 3).

4. Определить постоянную решетки сплава, состоящего из 82% Au и 18% Cu, если $a_{\text{Au}} = 4,07 \text{ \AA}$ и $a_{\text{Cu}} = 3,607 \text{ \AA}$.

Решение

Согласно закону Вегарда, $a = \frac{c_1 a_1 + c_2 a_2}{100}$, где

$$c_1 = \frac{\frac{P_{\text{Au}}}{A_{\text{Au}}} \cdot 100}{\frac{P_{\text{Au}}}{A_{\text{Au}}} + \frac{P_{\text{Cu}}}{A_{\text{Cu}}}} = 59,5, \quad c_2 = \frac{\frac{P_{\text{Cu}}}{A_{\text{Cu}}} \cdot 100}{\frac{P_{\text{Au}}}{A_{\text{Au}}} + \frac{P_{\text{Cu}}}{A_{\text{Cu}}}} = 40,49,$$

$$A_{\text{Au}} = 197, \quad A_{\text{Cu}} = 63,54.$$

Следовательно, $a = 3,882 \text{ \AA}$.

5. При съёмке на дифрактометре в медном излучении в качестве селективного фильтра используется никель. Определить, насколько уменьшится интенсивность K_{α} - и K_{β} -излучений. Толщина фильтра $0,0021 \text{ см}$, $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение

В области длин волн $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ в никеле наблюдается резкий скачок коэффициентов поглощения. В связи с этим $(\mu/\rho)_{\text{Cu}K_{\alpha}} = 45,9$ и $(\mu/\rho)_{\text{Cu}K_{\beta}} = 275$.

Используя значение ρ_{Ni} , определяем μ для $\text{Cu}K_{\alpha}$ - и $\text{Cu}K_{\beta}$ -излучений. Из закона поглощения $I = I_0 e^{-\mu d}$ найдем $\frac{I}{I_0} = e^{-\mu d}$. Подставив значения μ и d , получим $\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{Cu}K_{\alpha}} = 0,42$; $\left(\frac{I}{I_0}\right)_{\text{Cu}K_{\beta}} = 0,0058$.

6. Рассчитать угол установки и толщину кристалла кремния, используемого для монохроматизации $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения. Кристалл срезан по плоскости (111), $a_{\text{Si}} = 5,4308 \text{ \AA}$, $\rho = 2,33 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\mu = 140,9$.

Решение

Угол установки кристалла определяется из выражения

$$\sin \Theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0,2458, \quad \Theta = 14,23^\circ$$

Толщину кристалла, участвующую в образовании дифракционной картины, можно определить из соотношения

$$d = \frac{3}{\mu} \frac{\sin \alpha \cdot \sin (2\theta - \alpha)}{\sin \alpha + \sin (2\theta - \alpha)},$$

где μ — коэффициент поглощения; α — угол падения пучка рентгеновских лучей. В данном случае $\alpha = \theta$ и, следовательно,

$$d = \frac{3 \sin \theta}{2\mu} = 26,1 \text{ мкм.}$$

7. Определить ошибки при измерении интенсивности на дифрактометре УРС-50 ИМ. Использовались два метода: метод постоянного числа импульсов ($N_1 = 10^4$ и $N_2 = 10^5$ импульсов); измерение интенсивности с RC , равной 2 и 8 с ($N_1 = 10^2$ и $N_2 = 10^3$ имп/с).

Р е ш е н и е

1. Относительная среднеквадратичная ошибка равна

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}}; \varepsilon_1 = \frac{1}{\sqrt{10^4}} = 1\%; \varepsilon_2 = \frac{1}{\sqrt{10^5}} = 0,31\%.$$

2. При измерении интенсивности

$$\varepsilon_{\max} = \frac{1}{(2NRC)^{1/2}}.$$

Тогда для $N_1 (RC=2 \text{ и } RC=8 \text{ с})$ $\varepsilon_{\max}=5$ и $\varepsilon_{\max}=2,5\%$, для N_2 $\varepsilon_{\max}=1,58$ и $\varepsilon_{\max}=0,79\%$.

8. При нагревании образца из свинца от 20° до 320°C угловое положение линии (331) изменилось от $\theta_{20} = 42,8$ на $\theta_{320} = 42,7^\circ$. Линейные размеры образца при этом увеличились на $19,7 \cdot 10^{-4}$. Рассчитать концентрацию вакансий при температуре 320°C . Съемка проводилась в медном излучении ($\lambda_{K\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$).

Р е ш е н и е

Равновесную концентрацию вакансий в чистых металлах определяют с помощью соотношения

$$C_V = 3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right),$$

где $\Delta L/L_0$ и $\Delta a/a_0$ — соответственно изменения линейных размеров образца и элементарной ячейки при данной температуре относительно

размеров образца и ячейки при начальной температуре t_0 (обычно $t_0 = 20^\circ \text{C}$).

Пользуясь выражениями $2d \sin \Theta = n\lambda$ и $a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, определяем $a_{20} = 4,946 \text{ \AA}$, $a_{320} = 4,945 \text{ \AA}$. Отсюда $\Delta a/a = 19,0 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, $C_V = 3(19,7 - 19) \cdot 10^{-4} = 2,1 \cdot 10^{-4}$.

9. Определить максимальное число линий, которое можно зафиксировать на дифрактограмме, кубической объемно-центрированной решетки, снятой при комнатной температуре ($a = 2,861 \text{ \AA}$). Съемка проводилась в кобальтовом излучении ($\lambda_{K_\alpha} = 1,789 \text{ \AA}$).

10. Постоянная решетки кубического кристалла, определенная по линиям с различным углом Вульфа — Брэгга, следующая: $a_{\Theta=30^\circ} = 4,043 \text{ \AA}$, $a_{\Theta=45^\circ} = 4,066 \text{ \AA}$, $a_{\Theta=60^\circ} = 4,050 \text{ \AA}$, $a_{\Theta=72^\circ} = 4,043 \text{ \AA}$. Определить наиболее точное значение a .

11. Рентгенограмма поликристаллического цинка получена в фокусирующей камере в медном излучении ($\lambda_{K_\alpha} = 1,540 \text{ \AA}$). Линии 0006 и $2\bar{1}32$ образуют триплет: линия 0006 K_α совпадает с линией $2\bar{1}32$ K_α . Угол отражения $\Theta = 69,50^\circ$. Определить c/a , c и a .

12. Определить, какие рефлексы на рентгенограмме, снятой с вещества, имеющего кубическую гранецентрированную решетку, равны нулю.

13. Как установить тетрагональный кристалл относительно оси вращения, чтобы по одной рентгенограмме вращения определить все параметры ячейки и тип решетки Бравэ, если первичный пучок перпендикулярен оси вращения?

14. При дифрактометрических исследованиях меди и молибдена обнаружено, что угловое положение рефлекса для меди изменилось с $\Theta = 72,36^\circ$ при 20°C на $69,76^\circ$ при 794°C и для молибдена с $\Theta = 78,23^\circ$ при 20°C на $76,06^\circ$ при 1435°C . Определить коэффициенты термического расширения меди и молибдена. Съемка велась в монохроматизированном CuK_α -излучении. Точность определения положения максимума $\pm 1'$.

15. Выбрать излучение, наиболее подходящее для прецизионных измерений параметров ячейки Al, Au, Bi, Mg, Si. Рассчитать погрешность в определении парамет-

ров ячеек. Точность определения положения максимумов рефлексов $\pm 1'$.

16. Подобрать селективный фильтр для MoK_α -излучения. Определить толщину фильтра, при которой K_β -линия ослабится в 500 раз.

17. Определить среднсквадратичные динамические смещения атомов висмута в решетке при 100°C . Характеристическая температура висмута 120 K . Решетку висмута считать близкой к кубической.

18. Регистрация дифракционных максимумов производится гейгеровским и пропорциональным счетчиками с мертвым временем 200 и 2 мкс соответственно. В максимуме пика зарегистрирована скорость счета 850 имп/с при фоне 150 имп/с. Определить скорость счета, относящуюся к максимуму, и ошибку в счете.

19. Для определения атомной концентрации (в %) сурьмы в сплавах висмут — сурьма пользуются выражением

$$C = \frac{4,5486 - a_c}{23,79 \cdot 10^{-4}},$$

где a_c — период решетки образца с неизвестной концентрацией Sb. Определить, насколько сдвинутся рефлексы линий (410) и (325) на рентгенограмме, снятой в Cu K_α -излучении при изменении C_{Sb} от 5 до 15%.

20. На пластинку каменной соли, грань которой параллельна (001), под углом 60° падает пучок рентгеновских лучей с поперечным сечением 1 мм^2 . Определить интенсивность интегрального отражения, если $\lambda = 1,542\text{ \AA}$, $\mu = 100$ и толщина пластины $d = 10\text{ мм}$.

21. Длина волны K-серии меди $\lambda_{K_\alpha} = 1,540\text{ \AA}$. Определить длину волны K-серии молибдена, если $z_{\text{Cu}} = 29$, $z_{\text{Mo}} = 42$.

22. При съемке кристалла железа в камере вращения радиусом $R = 5\text{ см}$ рентгеновский луч падает перпендикулярно оси [100] кристалла, совпадающей с осью камеры. На какой высоте будет первая слосвая линия, если $a_{\text{Fe}} = 2,861\text{ \AA}$ и $\lambda = 1,935\text{ \AA}$?

23. В результате обработки в алюминиевом образце возникли внутренние напряжения, изменившие параметр решетки на $0,1\%$. Как изменится угловое положение рефлекса (222), если $a = 4,04\text{ \AA}$, $\lambda = 1,542\text{ \AA}$?

№ 1. Рентгеновский дифрактометр

Принцип действия и выбор режимов работы

В последнее время в физическом металловедении находят широкое применение рентгеновские дифрактометры, имеющие ряд преимуществ по сравнению с фотографическими установками. Основным их преимуществом

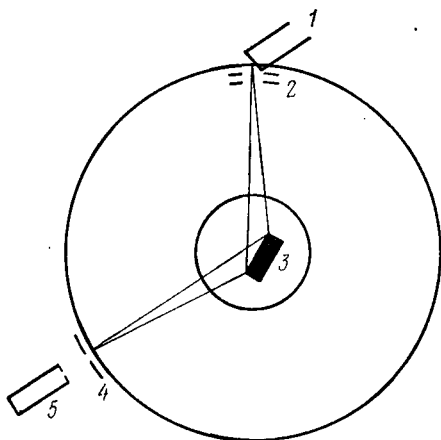


Рис. 69. Рентгенооптическая схема дифрактометра:

1 — фокус рентгеновской трубки; 2 — система диафрагм первичного пучка; 3 — образец; 4 — диафрагма счетчика; 5 — детектор (счетчик)

является экспрессность и точность. Отечественной промышленностью выпускаются рентгеновские дифрактометры общего назначения серии ДРОН (ДРОН-0,5; ДРОН-2,0; ДРОН-2,5), а также некоторые специализированные дифрактометры.

Рентгеновский дифрактометр ДРОН-2,0 предназначен для широкого круга рентгеноструктурных исследований различных материалов. В комплект дифрактометра входят приставки, с помощью которых можно проводить качественный и количественный анализ (фазовый), изучать степень ближнего порядка, исследовать твердые

растворы и текстуры и т. д. Кроме того, возможны исследования интенсивностей отражения от монокристаллов и определение их ориентации. Применение специальных приставок позволяет производить исследования в большом интервале температур (от -180 до $+1200^{\circ}\text{C}$), а также в области малых углов.

В дифрактометре ДРОН-2,0 применяется фокусировка по Брэггу — Брентано (рис. 69). Он состоит из следующих функциональных узлов: высоковольтный источник питания (ВИП-2-50-60); дифрактометрическая стойка с гониометром ГУР-5 и счетчиком БДС-6-05; блок автоматического управления (БАУ) работой ГУР-5, ЭВУ-1-4 и УВИ-3; электронно-вычислительное устройство (ЭВУ-1-4), служащее для усиления амплитудной дискриминации и счета сигналов интенсивности излучения, поступающих от детектора (БДС-6-0,5). Интенсивность излучения можно считывать по шкале прямопоказывающего прибора, блоку визуальной индикации или записывать на диаграммной ленте потенциометра КСП-4; устройство вывода информации (УВИ-3), предназначенное для регистрации данных об интенсивности и угловом положении рефлекса на ленте цифropечатающей машинки или перфоратора.

В качестве детекторов излучения в дифрактометрах применяются либо счетчики Гейгера — Мюллера (обычно МСТР-4), либо сцинтилляционные или пропорциональные счетчики. Сцинтилляционный счетчик обладает рядом преимуществ — высокой эффективностью при регистрации жесткого излучения, большой скоростью счета и неограниченным временем службы. Основные характеристики некоторых счетчиков приведены в приложении (табл. 4).

Технические данные

1. Максимальное высокое напряжение 50 кВ, максимальный анодный ток 60 мА. Нестабильность высокого напряжения $\pm 0,2\%$. Нестабильность анодного тока $\pm 0,2\%$.
2. Радиус гониометра 180 мм.
3. Диапазон углов перемещения счетчика от -90° до $+164^{\circ}$.
4. Скорость вращения счетчика от $1/32$ до 16 град/мин.

5. Интервал движения счетчика в шаговом режиме — $0,01^\circ$; $0,05^\circ$; $0,1^\circ$; $0,2^\circ$; $1,0^\circ$.

6. Погрешность отработки заданного шага счетчика $0,005^\circ$.

7. Угловая отметка осуществляется через $0,1^\circ$ или $1,0^\circ$.

8. Углы дифракции отсчитываются по шкале гониометра, отметкам на диаграмме КСП-4, порядковым номерам шагов сканирования на ленте цифропечатающей машинки, порядковым номерам шагов на ленте перфоратора.

9. Относительная погрешность измерения скорости счета не превышает $0,5\%$.

10. Используются рентгеновские трубки БСВ-8, БСВ-9, БСВ-10, БСВ-11.

Последовательность включения

Перед включением аппарата необходимо проверить готовность к работе его составных частей. На источнике ВИП-2-50-60 все переключатели, кроме тумблера «Ограничение верхнего предела анодного тока», должны находиться в крайних левых положениях или в положении «Выкл.». На электронно-вычислительном устройстве ЭВУ-1-4, блоке автоматического управления и устройстве вывода информации тумблеры «Сеть» должны быть выключены.

1. Нажать кнопку «Сеть» на ВИП-2-50-60 и отрегулировать напор воды в системе охлаждения до выключения звуковой сигнализации. После того, как загорится лампочка «Пуск», аппарат готов к включению высокого напряжения.

2. Включить тумблеры «Сеть» на БАУ, ЭВУ-1-4 и УВИ-3.

3. Нажать кнопку «Высокое напряжение» и установить необходимое напряжение и анодный ток.

Настройка

Для настройки дифрактометра необходимо произвести юстировку и выбрать режимы работы ЭВУ-1-4. Юстировка заключается в выведении фокуса трубки в нулевую плоскость гониометра, проходящую через сере-

дины вертикальных щелей коллимационного устройства, ось гониометра и середину аналитической щели перед детектором, когда последний находится в нулевом положении (см. рис. 69). Юстировка достигается продольным смещением и разворотом трубки вокруг горизонтальной оси, в результате чего линия фокуса совмещается с нулевой плоскостью. При этом используются приставка ГП-4 и юстировочная кювета с флуоресцентным экранчиком и перекрестием. Далее необходимо найти нулевое положение детектора, т. е. чтобы на равном расстоянии по обе стороны от нуля по шкале счетчика интенсивность была одинаковой.

Дальнейшая юстировка состоит в том, чтобы образец был параллелен первичному пучку и срезал половину его интенсивности. Для этого следует закрепить в держателе плоского кристалла или приставки ГП-4 пластинку кварца или калиброванную металлическую пластинку с полированной поверхностью. Установить детектор в нулевое положение и, поворачивая приставку с образцом (при неподвижном детекторе), найти положение, при котором интенсивность проходящего пучка максимальна. Затем добиться, чтобы при положении держателя образца в найденном положении и при повороте его на 180° интенсивность составляла бы половину интенсивности первичного пучка (допустимое отклонение $\pm 10\%$).

Режимы работы измерительно-регистрационного устройства определяются по дифракционному отражению от образца. В качестве эталона рекомендуется применять пластинку α -кварца, вырезанную по плоскости (10 $\bar{1}$ 1).

Для настройки ЭВУ-1-4 необходимо установить в приставке кварцевую пластинку и вывести ее в отражающее положение (для медного излучения $2\theta = 26,652^\circ$). Подобрать порог дискриминации, на 1—1,5 В превышающий амплитуду шумов (при перекрытом пучке), и определить коэффициент усиления. Построить кривую амплитудного распределения и определить ширину окна и нижний порог. Перекрыть пучок, измерить шумы схемы за 100 с. Если шумы окажутся больше указанных в паспорте детектора, необходимо снизить напряжение питания детектора на 20—30 В.

Изменение режимов работы ЭВУ-1-4 производится при смене трубки или детектора.

Выбор оптимальных условий съемки

Для решения различных задач необходимо соответствующим образом выбрать геометрические условия съемки: если требуется высокое разрешение, следует использовать узкие щели; при необходимости получения достаточно высокой интенсивности используют широкие щели. Неправильный выбор геометрических условий съемки приводит к искажению профиля дифракционной линии и ее сдвигу.

Для работы с минимальной ошибкой следует придерживаться следующих оптимальных соотношений:

$$H_p \approx \gamma R_r, \quad H_c \approx 2H_p, \quad H_f \approx H_c, \quad b_c \approx 2b_f,$$

где H_p — высота освещенной части образца, H_c — щели детектора, H_f — проекции фокуса соответственно; γ — горизонтальная расходимость первичного пучка; R_r — радиус гониометра; b_c — ширина щели детектора; b_f — ширина проекции фокуса.

Скорость движения счетчика также следует выбирать в зависимости от конкретной задачи. При больших скоростях уменьшается интенсивность рефлекса и он сдвигается. Мерой искажения профиля рефлексов служит произведение RCV , где $RC = \tau$ — постоянная интегрирования, V — скорость движения счетчика.

Практическая часть

1. Ознакомиться с устройством дифрактометра ДРОН-2 (использовать инструкции к отдельным узлам).
2. Провести полную настройку дифрактометра.
3. Освоить методику регистрации интенсивности при съемке «по точкам» с записью на ленте цифропечатающей машинки и на диаграммной ленте КСП-4.
4. Выбрать режим работы дифрактометра для фазового анализа и прецизионного определения параметров решетки.

№ 2. Индицирование дифрактограмм

Часто для решения определенных задач рентгеноструктурного анализа необходимо найти индексы интерференции (hkl) рефлексов на рентгенограмме. Индексы

интерференции — это произведение индексов плоскости (hkl) на порядок отражения n :

$$H = nh; K = nk; L = nl.$$

Индицирование рентгенограмм при известных параметрах решетки и межплоскостных расстояниях большей частью является однозначной задачей, которая усложняется по мере понижения симметрии ячейки. Возможны различные методы нахождения индексов интерференции: как аналитические, так и графические. При индицировании во всех случаях пользуются так называемыми квадратичными формами для разных сингоний:

для кубической

$$\frac{4\sin^2 \Theta_{HKL}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = Q = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2};$$

для гексагональной (и ромбоэдрической в гексагональных осях)

$$\frac{4\sin^2 \Theta_{HKL}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{3}{4} \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2};$$

для тетрагональной

$$\frac{4\sin^2 \Theta_{HKL}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2};$$

для ромбической

$$\frac{4\sin^2 \Theta_{HKL}}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2}.$$

Эти выражения можно записать и несколько иначе, например, для ромбической сингонии

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = Q = AH^2 + BK^2 + CL^2,$$

где

$$A = \frac{1}{a^2} = \frac{1}{d_{100}^2}; \quad B = \frac{1}{b^2} = \frac{1}{d_{010}^2}; \quad C = \frac{1}{c^2} = \frac{1}{d_{001}^2}.$$

При индицировании необходимо учитывать погасания, т. е. отсутствие на рентгенограмме линий с соответствующими индексами HKL . Погасания определяются равен-

ством нулю структурного фактора интенсивности и зависят от типа решетки. Так, для объемно-центрированной решетки на рентгенограмме отсутствуют линии, для которых сумма индексов $(H+K+L)$ — число нечетное. Для гранецентрированной кубической решетки гасятся отражения, имеющие индексы HKL разной четности. В случае решетки типа алмаза гасятся отражения, для которых HKL — числа разной четности, и отражения с четными индексами, сумма которых не делится на четыре.

На рентгенограммах веществ с гексагональной решеткой отсутствуют линии, для которых L есть число нечетное, а сумма $H+2K$ кратна трем, отсутствуют также линии $000L$ при нечетном L . Возможные индексы интерференции для первых десяти линий рентгенограмм некоторых решеток приведены в приложении (табл. 4).

Обычно при съемке дифрактограммы используют фильтрованное излучение. Если же применение фильтра нежелательно, то перед индицированием следует выделить рефлексы, возникшие под действием β -излучения. Для этого можно воспользоваться зависимостью

$$\frac{\sin \Theta_\alpha}{\sin \Theta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = 1,102,$$

откуда

$$\sin \Theta_\beta = \frac{\sin \Theta_\alpha}{1,102}.$$

Индицирование рентгенограмм, снятых с кристаллов кубической сингонии, основывается на пропорциональности величин $\sin^2 \Theta$ членам целочисленного ряда:

$$\Theta_{HKL} = A (H^2 + K^2 + L^2) = \frac{H}{\lambda^2} \sin^2 \Theta_{HKL}; N = H^2 + K^2 + L^2;$$

$$\Theta_1 : \Theta_2 : \Theta_3 : \dots \approx N_1 : N_2 : N_3 : \dots, \text{ т. е.}$$

$$\sin^2 \Theta_1 : \sin^2 \Theta_2 : \sin^2 \Theta_3 : \dots \approx (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) : (H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) : \dots$$

Другими словами, если записать ряд отношений квадратов синусов углов, соответствующих обнаруженным рефлексам, к квадрату синуса первого угла, то получим ряд отношений суммы квадратов индексов. Этот ряд состоит из строго определенных чисел, принадлежащих различным типам решеток. Например, для примитивной кубической решетки (К6) ряд будет следующим: 1; 2; 3;

4; 5; 6; 8; 9; 10; 11, для ОЦК (K8) — 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10, для ГЦК (K12) — 1; 1,33; 2,66; 3,67; 4; 5,33; 6,33; 6,67; 8; 9 и для решетки типа алмаза (K4) — 1; 2,66; 3,67; 5,33; 6,33; 8; 9; 10,67; 11,67; 13,33.

Таким образом, записав ряд отношений квадратов синусов, можно с точностью до общего множителя (2 или 3) определить индексы интерференций.

Рассмотрим графические методы индирования. Один из них заключается в следующем: на полосу бумаги наносятся рассчитанные для всех HKL значения $\frac{1}{2} \lg (H^2 + K^2 + L^2)^{1/2}$. Так как квадратичную форму можно записать в виде

$$\sin \Theta = \frac{\lambda}{2a} (H^2 + K^2 + L^2)^{1/2},$$

то

$$\lg \sin \Theta = \lg \frac{\lambda}{2a} + \frac{1}{2} \lg (H^2 + K^2 + L^2).$$

Определенные из рентгенограммы значения $\lg \sin \Theta$ в том же масштабе наносятся на другую полосу бумаги. Накладывая полосы друг на друга и передвигая до тех пор, пока штрихи экспериментальной полосы совпадут со штрихами рассчитанной, можно определить индексы интерференции и значения $\lg \frac{\lambda}{2a}$. (При этом следует учитывать возможные погасания.)

Индирование рентгенограмм для кристаллов, относящихся к средней категории (гексагональная, тригональная и тетрагональная сингонии), проводится подобным образом. Но поскольку отношение квадратов синусов углов не обязательно равно отношению ряда целых чисел, то можно использовать следующее обстоятельство: $Q_{HK0} = A(H^2 + HK + K^2)$ — для гексагональной (и тригональной в гексагональных осях) сингонии; $Q_{HK0} = A(H^2 + K^2)$ — для тетрагональной сингонии. Аналогично $Q_{00L} = BL^2$. Рассчитав ряды Q_{HK0} и Q_{00L} , можно подобрать значения HKL .

В связи с тем, что аналитический метод индирования несколько громоздок, рентгенограммы кристаллов средней категории обычно индируют графически. Квад-

ратичную форму для кристаллов средних сингоний можно записать в виде

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left[M_{HK} + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right],$$

где $M = H^2 + K^2$ для тетрагональных кристаллов и $M = \frac{3}{4} (H^2 + HK + K^2)$ для гексагональных. В данном случае можно построить график зависимости $\frac{1}{2} \lg \left[M_{HK} + \frac{L^2}{(c/a)^2} \right]$ от отношения c/a для всех возможных комбинаций HKL (такие графики называются номограммами Халла).

Для индирования на полосу бумаги в масштабе, одинаковом с номограммами Халла, наносятся полученные из рентгенограммы значения $\lg \sin \Theta$. Полосу располагают на номограмме горизонтально и перемещают поступательно в плоскости чертежа до совпадения штрихов, соответствующих $\lg \sin \Theta$, с кривыми номограммы. (Под поступательным перемещением подразумевается смещение вдоль оси ординат и вдоль оси абсцисс.) При пересечении всех штрихов с кривыми на номограмме индексы определены.

Несколько другие номограммы предложены Банном и Бьерстремом. Однако индирование проводится совершенно так же, как и по кривым Халла.

Практическая часть

1. Выбрать режим работы дифрактометра и получить дифрактограммы кристаллов кубической и тетрагональной (или гексагональной) сингоний.
2. Провести индирование дифрактограмм.

№ 3. Теоретический расчет рентгенограммы поликристалла кубического вещества

Под расчетом понимают определение углового положения линий на рентгенограмме и их относительной интенсивности. Это необходимо, например, при проведе-

нии количественного анализа, исследовании некоторых дефектов кристаллической решетки и т. д.

Работа состоит из двух частей.

Определение углового положения линий. Угловое положение линий рассчитывается по формуле Вульфа — Брэгга исходя из межплоскостных расстояний и длины волны излучения. Для определения межплоскостных расстояний пользуются квадратичными формами. Входящие в квадратичную форму индексы интерференции определяются из законов погасаний с учетом пространственной группы кристалла. Полученные данные заносятся в таблицу.

Определение относительной интегральной интенсивности. Согласно кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей, соотношение интенсивностей линий на рентгенограмме зависит от ряда факторов. Интегральная интенсивность отражения от поликристалла равна

$$\frac{I}{I_0} = K \cdot PLG \cdot |F|^2 \cdot e^{-2M} \cdot P \cdot A(\Theta),$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка; K — постоянная; PLG — угловой множитель интенсивности; $|F|^2$ — структурный множитель интенсивности; e^{-2M} — тепловой множитель интенсивности (фактор Дебая — Валлера); P — множитель повторяемости (см. приложение, табл. 9); $A(\Theta)$ — абсорбционный множитель.

Строго говоря, множитель PLG является произведением поляризационного и лоренцевского факторов и зависит от геометрии съемки:

$$PLG = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta}.$$

Значение PLG можно взять из таблиц (см. приложение, табл. 2).

Структурный множитель зависит от расположения атомов в решетке кристалла:

$$|F|_{HKL}^2 = \left[\sum_j f_j e^{-2\pi i (Hx_j + Ky_j + Lz_j)} \right]^2,$$

где f_j — атомный множитель; HKL — индексы интерференции; $x_j y_j z_j$ — координаты атомов базиса. В тригонометрической форме

$$|F|_{HKL}^2 = \left[\sum_j f_j \cos 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 + \\ + \left[\sum_j f_j \sin 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2.$$

Если начало координат выбрано в центре инверсии, то

$$|F|_{HKL}^2 = \left[\sum_j f_j \cos 2\pi (Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2.$$

Атомный множитель интенсивности учитывает распределение электронов и их количество. Можно рассчитать значение атомного множителя, воспользовавшись f кривой для цезия (см. приложение, табл. 5):

$$f_x \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right) = \frac{z_x}{55} f_{cs} \left[\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right) \left(\frac{z_x}{55} \right)^{1/3} \right] = \\ = \frac{z_x}{55} f_{cs} \frac{\sin \Theta}{\lambda}; \\ \frac{\sin \Theta}{\lambda} = \frac{\sin \Theta}{\lambda} \left(\frac{z_x}{55} \right)^{1/3},$$

где z_x — атомный номер элемента.

Температурный множитель учитывает ослабление интенсивности линий в результате увеличения разности фаз рассеянных лучей, обусловленной тепловыми колебаниями. Для веществ, имеющих кубическую структуру:

$$M = \frac{6h^2}{mk\Theta} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2},$$

где h — постоянная Планка; m — масса атома; Θ — характеристическая температура; $\Phi(x)$ — функция Дебая (см. приложение, табл. 8); $x = \Theta/T$. Записав $\frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}$ как

$\frac{H^2 + K^2 + L^2}{4a^2}$ (для кубической решетки) и подставив численные значения констант, получим

$$M = \frac{0,285 \cdot 10^{-12}}{a^2 \Theta \cdot A} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] (H^2 + K^2 + L^2),$$

где a — постоянная решетки; A — атомный вес.

Абсорбционный множитель зависит от геометрии съемки. При съемке на дифрактометре абсорбционный множитель практически не зависит от угла отражения ($A(\theta) = \mu/2$) и его можно не учитывать.

Практическая часть

1. Записать в таблицу следующие исходные данные:

Вещество

Пространственная группа

Постоянная решетки

Координаты атомов базиса

Излучение

Закон погасаний

2. Определить возможные индексы линий. Рассчитать межплоскостные расстояния и углы.

3. Вычислить множители интенсивности и найти их произведение для каждой линии рентгенограммы.

4. Приняв максимальное произведение множителей за 100, определить относительное значение интенсивностей для остальных линий рентгенограммы.

5. На дифрактометре получить рентгенограмму и, приняв интенсивность линии с максимальной площадью за 100, определить относительные интенсивности остальных линий.

6. Сравнить полученные данные с расчетными и проанализировать причины расхождений.

№ 4. Рентгеновский фазовый анализ

Рентгеновский метод фазового анализа является наиболее универсальным и экспрессным. (Однако в случае сложных многофазных образцов целесообразно использование других методов.)

Качественный фазовый анализ основан на точном определении положения и интенсивности дифракционных максимумов, так как по известному набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей можно определить фазовый состав исследуемого образца. Если известен химический состав образца, то достаточно сравнить экспериментально определенные межплоскостные расстояния и интенсивности с табличными данными для небольшого количества возможных химических

соединений. Наиболее полные и систематические данные приведены в картотеке ASTM. Если же химический состав образца неизвестен, то задача не решается однозначно. Это обусловлено тем, что относительные интенсивности и межплоскостные расстояния, определенные из рентгенограмм некоторых веществ, относящихся к одинаковому структурному типу, довольно близки друг к другу.

При проведении фазового анализа необходимо тщательно выбирать режим работы дифрактометра, так как для точного определения углов отражения (т. е. межплоскостных расстояний) обычно используют узкие щели, малую постоянную времени, а для точного определения интенсивности — широкие щели и большую постоянную времени.

В большей или меньшей степени этим альтернативным условиям удовлетворяет следующий режим работы дифрактометра:

Ширина первой и второй щелей, мм — 1,0

Ширина щелей перед счетчиком, мм — 0,25

Высота освещенной части образца, мм — 15

Высота щели счетчика, мм — 12

Скорость движения счетчика, град/мин — 2

Постоянная времени, с — 5

Скорость движения диаграммы, мм/ч — 1800

Для достижения большей точности в определении углов можно уменьшить скорость движения счетчика до 1 град/мин. При этом значительно уменьшается сдвиг центра тяжести дифракционной линии.

Получив из дифрактограммы весь набор межплоскостных расстояний (если известен химический состав образца), выделяют ряд межплоскостных расстояний, соответствующих предполагаемым фазам. Выбранные ряды сопоставляют с табличными данными для каждой из фаз. Если все интенсивные линии и большая часть слабых линий, имеющих на рентгенограмме, совпадают с табличными данными для одной из определенных фаз, то присутствие последней можно считать установленным. При анализе образца многокомпонентного состава следует иметь в виду, что интенсивные линии могут относиться к разным фазам. Кроме того, интенсивность дифракционных линий сильно зависит от наличия в образце текстуры, что необходимо учитывать при количественном фазовом анализе.

Количественный фазовый анализ. При количественном анализе многофазного образца рассматривают относительные интенсивности дифракционных линий, относящихся к различным фазам. В случае высоких концентраций точность определения фазового состава может достигать 0,5—2% и ограничивается главным образом точностью измерения интенсивности, в случае малых концентраций и при отсутствии монохроматизации излучения точность составляет примерно 5%.

Существует несколько методов количественного определения фазового состава образцов, зависящих от соотношений между коэффициентами поглощения отдельных фаз и образца. Наиболее распространенным является метод внутреннего стандарта. Здесь сравниваются интенсивности дифракционных линий образца, к которому добавлено известное количество определяемой фазы. Тогда, если m_a и m_b — весовые концентрации фаз a и b , присутствующих в образце, то

$$\frac{m_a}{m_b} = K \frac{I_a}{I_b},$$

где $K = \frac{(PLG \cdot P \cdot |F|^2) a}{(PLG \cdot P \cdot |F|^2) b} \frac{V_a^2}{V_b^2}$; I_a , I_b — интенсивности дифракционных линий фаз a и b соответственно.

После добавления известного количества n_a к определяемой фазе имеем

$$\frac{m_a + n_a}{m_b} = K \frac{I'_a}{I'_b},$$

отсюда

$$\frac{I'_a}{I'_b} : \frac{I_a}{I_b} = \frac{m_a + n_a}{m_b} : \frac{m_a}{m_b} = 1 + \frac{n_a}{m_b}. \quad (1)$$

Получив из дифрактограммы отношения $\frac{I'_a}{I'_b}$ и $\frac{I_a}{I_b}$, можно рассчитать m_a .

Для графического определения m_a следует построить график зависимости $\frac{I'_a}{I'_b}$ от n_a . Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен n_a . (Для повышения точности прямую

строят по нескольким точкам, соответствующим различному количеству подмешиваемой фазы.)

Если фаза *a* содержится в образце в небольшом количестве, сравнивают интенсивности самой сильной дифракционной линии фазы *a* и слабой линии фазы *b*.

Для получения достоверных результатов необходимо учитывать влияние дисперсности порошка и текстуры. Ошибки, возможные при количественном определении фазового состава, связаны главным образом со способом приготовления образца, его природой и с рядом инструментальных факторов.

Практическая часть

1. Выбрать режим работы дифрактометра для двух- или трехфазного образца.

2. Записать дифрактограмму и определить фазовый состав исследуемого образца.

3. Для определения количества имеющихся фаз выбрать соответствующие дифракционные линии и определить их интенсивности.

4. Добавить к образцу известное количество определяемой фазы и снова определить интенсивности тех же дифракционных линий.

5. Используя (1), определить содержание исследуемой фазы. Прodelать это же графически.

№ 5. Прецизионное измерение параметров ячейки.

Определение границы растворимости и типа твердых растворов

Одной из важных характеристик вещества является величина элементарной ячейки. Она весьма чувствительна практически к любому виду воздействий на кристалл — облучению, деформации, нагреву, наличию примесей и т. д. Например, по изменению постоянной решетки при облучении можно определить концентрацию возникших дефектов. Сравнивая параметры решетки кристаллов, определенные при разных температурах, можно найти коэффициенты термического расширения, установить наличие и природу фазовых переходов (в чистых металлах).

Точность определения величины элементарной ячейки

зависит от точности изменения соответствующих межплоскостных расстояний. Для кубической системы

$$a = d \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}.$$

Относительную ошибку в определении межплоскостного расстояния можно найти, продифференцировав формулу Вульфа — Брэгга при $\lambda = \text{const}$:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg } \Theta \Delta \Theta.$$

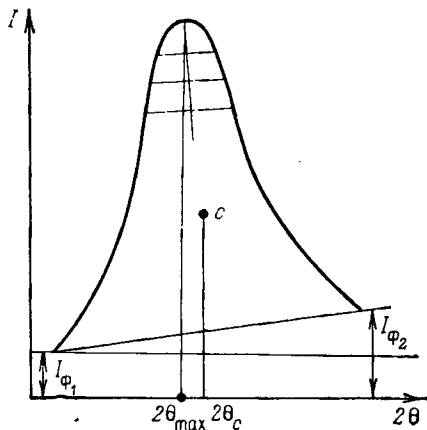


Рис. 70. Определение положения максимума и центра тяжести дифракционной линии

Отсюда следует, что точность возрастает с приближением угла отражения к 90° . При этом, однако, необходимо учитывать спектральную ширину дифракционных линий. Каждой линии соответствует спектральный интервал $\Delta\lambda$, благодаря чему линия имеет, согласно уравнению Вульфа — Брэгга, угловую ширину

$$\Delta\Theta = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \text{tg } \Theta.$$

Таким образом, для получения дифракционных линий, соответствующих прецизионной ($75^\circ \leq \Theta \leq 85^\circ$) области отражения, необходимо подобрать подходящее излучение.

На практике определяют угол Θ , соответствующий либо максимуму дифракционной линии $\Theta_{\max}$, либо ее центру тяжести Θ_c (рис. 70). Эти величины ($\Theta_{\max}$, Θ_c) определяются из профиля линии, который можно получить построением по точкам (методом постоянного времени счета или постоянного числа импульсов) или записывая линию на ленте регистрирующего прибора. Первый метод предпочтительнее.

Положение максимума дифракционной линии обычно определяется следующим образом. Путем измерения интенсивности в точках, отстоящих друг от друга на угловом интервал $\Delta\Theta = 3-5'$, строится профиль линии. Затем определяются середины отрезков, соединяющих точки с равными интенсивностями. При этом интенсивность линий определяется как разность между измеренной интенсивностью и фоном, изменение которого в пределах линии можно считать линейным. Пересечение линии, соединяющей середины отрезков с профилем, определяет положение максимума дифракционной линии $\Theta_{\max}$.

Для повышения точности измерения параметров ячейки определяют угол Θ_c , соответствующий центру тяжести дифракционной линии:

$$\Theta_c = \frac{\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} I(\Theta) \Theta d\Theta}{\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} I(\Theta) d\Theta}, \quad (1)$$

и, следовательно, в уравнении Вульфа — Брэгга необходимо пользоваться длиной волны λ_c , также соответствующей центру тяжести спектральной линии:

$$\lambda_c = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda f(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) d\lambda}.$$

С достаточной степенью точности λ_c определяется из выражения

$$\lambda_c = \frac{p\lambda_1 + \lambda_2}{p + 1},$$

где p — отношение интенсивностей K_{α_1} и K_{α_2} . Интегрирование в выражении (1) можно заменить суммированием. Тогда без учета фона

$$x_c = \frac{\sum_{i=0}^n I(x_i) x_i \Delta x_i}{\sum_{i=0}^n I(x_i) \Delta x_i} = \frac{M_{\text{л}}}{S_{\text{л}}},$$

где числитель — момент площади линии, знаменатель — площадь под дифракционной линией, $I(x_i)$ — интенсивность в точке x_i .

Разобьем профиль линии на n интервалов и обозначим координаты вдоль оси 2θ через $\pm x_i$. Если интервалы равны между собой, то $\Delta x_i = \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{n-1}$ и его можно вынести из-под знака суммы ($\Theta_2 - \Theta_1$ — угловая ширина линии в мм). Тогда

$$\sum_{i=0}^n I(x_i) x_i \Delta x_i = \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{n-1} \sum_{i=0}^n I(x_i) x_i.$$

Положение центра тяжести сначала определяют в единицах x , а затем переводят в угловые единицы:

$$2\theta_c = 2\theta_{x=0} + x_c \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{n-1}.$$

В данном случае Θ_1 и Θ_2 — численные значения углов (в градусах), соответствующих началу и концу интервала измерений.

Ошибки в определении углового положения линии делятся на случайные и систематические. Большую часть систематических (инструментальных) ошибок при использовании дифрактометра можно уменьшить путем прямолинейной экстраполяции результатов на $\Theta = 90^\circ$ (например, $a_\Theta = f(\cos^2 \Theta)$). Случайные же ошибки не зависят от угла дифракции.

Измерив величину элементарной ячейки, можно определить границу растворимости одного элемента в другом. В области твердого раствора (однофазной области) размеры элементарной ячейки, согласно закону Вегарда,

линейно изменяются с концентрацией, в двухфазной же области они постоянны (рис. 71).

Измерив параметры решетки чистого материала и нескольких закаленных сплавов (закалка фиксирует состояние, соответствующее высокой температуре, при

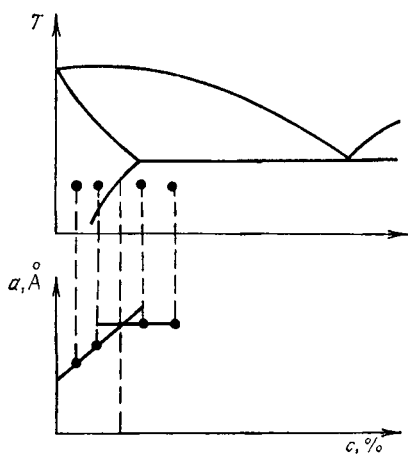


Рис. 71. Зависимость параметра ячейки от состава сплава

которой образец был выдержан перед закалкой), находящихся при температуре закалки в области твердого раствора и двухфазной области, по графику зависимости размеров элементарной ячейки от концентрации определяют границу растворимости.

Прецизионное измерение параметра ячейки позволяет не только установить концентрацию раствора, но и определить, к какому структурному типу (замещения, внедрения, вычитания) он относится,

а также охарактеризовать степень упорядочения в расположении атомов. Для этого необходимо рассчитать число атомов в элементарной ячейке решетки твердого раствора. Число частиц в ячейке раствора замещения не изменяется по отношению к растворителю, в растворе внедрения — увеличивается, в растворе вычитания — уменьшается.

Число частиц в ячейке определяют из сопоставления рассчитанного объема элементарной ячейки и данных о плоскости сплава: масса элементарной ячейки

$$M = \rho V, \quad (2)$$

но, с другой стороны,

$$M = n m_H A_{cp}, \quad (3)$$

где ρ — плотность сплава; V — объем элементарной ячейки; n — число частиц в ячейке; m_H — $1,66 \cdot 10^{-24}$ г; A_{cp} —

средневзвешенный атомный вес; $A_{\text{ср}} = \frac{P_1 A_1 + P_2 A_2}{100}$, если

P_1, P_2 — атомные проценты, $A_{\text{ср}} = \frac{100}{\frac{P_1}{A_1} + \frac{P_2}{A_2}}$, если

P_1, P_2 — весовые проценты. Приравнивая (2) и (3), получаем

$$n = \frac{\rho V}{m_{\text{H}} A_{\text{ср}}}. \quad (4)$$

Практическая часть

1. Подобрать излучение и для данного материала выбрать дифракционную линию в прецизионной области узлов ($75^\circ \leq \Theta \leq 85^\circ$).

2. Приготовить сплавы, лежащие в однофазной области, а также образец чистого растворителя и сплава, лежащего в двухфазной области.

3. По точкам построить профили выбранных линий, применяя метод постоянного времени счета. Если уровень фона составляет более 25% от интенсивности максимума, следует применять метод постоянного числа импульсов.

4. Рассчитать периоды решеток исследуемых образцов, определяя либо Θ_{max} , либо $\Theta_{\text{с}}$. Оценить ошибку в расчете, используя выражение

$$\frac{\Delta a}{a} = \pm \text{ctg } \Theta \Delta \Theta.$$

5. Построить график зависимости периода решетки от концентрации. Определить границу растворимости при данной температуре. Для получения температурной зависимости предела растворимости необходимо исследовать закаленные при разных температурах образцы.

6. По формуле (4) определить, к какому структурному типу относится твердый раствор.

№ 6. Определение величин областей когерентного рассеяния и плотности дислокаций по эффекту экстинкции

Экстинкция — это ослабление интенсивности отражения рентгеновских лучей от кристалла в результате взаимодействия первичного пучка с вторичными волнами,

рассеянными атомами кристалла. Согласно динамической теории рассеяния, суммарная амплитуда вторичных волн сравнима с амплитудой первичного пучка и по фазе противоположна первичному излучению. Этим и обусловлено резкое ослабление амплитуды первичного пучка. Различают первичную и вторичную экстинкции.

Первичная экстинкция проявляется в пределах одного блока мозаики ОКР. Уменьшение размеров блоков мозаики приводит к ослаблению интенсивности отражения из-за взаимодействия лучей, отраженных от соседних по глубине блоков, если угол разориентации между блоками невелик. Чем меньше угол разориентации, тем сильнее этот эффект, называемый вторичной экстинкцией.

Эффект экстинкции, вообще говоря, эквивалентен увеличению коэффициента поглощения и зависит от угла отражения и порядкового номера рассеивающего элемента. При уменьшении размеров блоков до 10^{-5} см эффектом экстинкции можно пренебречь. Кристаллы с блоками таких размеров называются идеально мозаичными. Интенсивность рентгеновских лучей, отраженных от идеально мозаичного кристалла, гораздо больше, чем от совершенного, в котором наблюдается эффект экстинкции.

Для реальных кристаллов, структура которых занимает промежуточное положение между идеально мозаичным и совершенным кристаллами, согласно динамической теории Дарвина, интегральная интенсивность I_p связана с $I_{\text{моз}}$ зависимостью

$$I_p = I_{\text{моз}} \frac{\text{th } nq}{nq}, \quad (1)$$

где n — число отражающих плоскостей в одном блоке, параллельных друг другу; q — отражающая способность плоскости. (Это выражение справедливо при учете первичной экстинкции.)

Величину q можно определить из выражения

$$q = \frac{e^2}{mc^2} N \frac{d_{hkl}}{\sin \Theta} \lambda |F| = 31,84 \cdot 10^{14} \frac{\rho}{A} \frac{d_{hkl}}{\sin \Theta} \lambda |F|, \quad (2)$$

где ρ — плотность вещества; A — атомный вес; d_{hkl} — межплоскостное расстояние; N — число атомов в единице объема; F — структурная амплитуда.

Для определения размеров блоков необходимо вычислить величину $I_p/I_{\text{моз}}$. Далее для полученного отношения $\frac{I_p}{I_{\text{моз}}} = \frac{\text{th } nq}{nq}$ находят nq . По формуле (2) определяют значение q , а размер блоков — по формуле

$$D = nd_{hkl}. \quad (3)$$

Зависимость $\frac{\text{th } nq}{nq}$ от nq приведена в приложении (табл. 7).

С учетом точности измерения интегральной интенсивности для расчетов следует пользоваться значениями $nq > 0,4$.

При исследовании поликристаллов идеально мозаичный эталон приготавливают шлифовкой образца, имеющего такую же кристаллическую решетку, на абразивной бумаге. Для предотвращения появления текстуры шлифовку следует производить попеременно в разных направлениях. В эталонном образце не должно наблюдаться вторичной экстинкции. Для проверки необходимо измерить и сравнить с теоретическими значениями отношение интенсивностей отражений разных порядков от одной плоскости. Если экспериментально найденные отношения не отличаются от рассчитанных на величину большую, чем ошибка в определении интенсивности, то образец можно использовать в качестве эталона.

Ошибку в определении отношения интенсивностей можно рассчитать по формуле

$$\delta \left(\frac{I_{H_1K_1L_1}}{I_{H_2K_2L_2}} \right) = \frac{\Delta I_{H_1K_1L_1} \cdot I_{H_2K_2L_2} + \Delta I_{H_2K_2L_2} \cdot I_{H_1K_1L_1}}{I_{H_2K_2L_2}^2}.$$

Если в результате обработки в исследуемом образце появляется текстура, вместо формулы (1) следует использовать выражение,

$$\frac{I_{pH_1K_1L_1}}{I_{pH_2K_2L_2}} \frac{I_{\text{моз}H_2K_2L_2}}{I_{\text{моз}H_1K_1L_1}} = \frac{\text{th } nq}{nq}, \quad (4)$$

где $H_1K_1L_1$ и $H_2K_2L_2$ — разные порядки отражения от одной плоскости. Использование этого выражения обусловлено тем, что при больших углах отражения (линии с большими HKL) влиянием экстинкции можно пренебречь, а влиянием текстуры нельзя.

Определив размеры блоков, можно рассчитать плотность дислокаций. Согласно теории Бюргерса, граница между областями когерентного рассеяния, имеющими небольшую разориентировку, является стенкой краевых дислокаций. Для кристаллов, имеющих кубическую решетку, плотность дислокаций по границам связана с величиной блока следующим соотношением:

$$N = \frac{3}{D^2}. \quad (5)$$

Практическая часть

1. Приготовить эталон. Сделать вывод о возможности применения данного образца в качестве идеально мозаичного эталона.

2. Определить интенсивность первых линий у исследуемого образца и эталона. При наличии текстуры измерить интенсивности двух пар линий с разными порядками отражения.

3. Найти отношение интенсивностей по формулам (1) или (4).

4. По данным таблицы построить график зависимости $\frac{\text{th } nq}{nq}$ от nq и найти значение nq из отношения интенсивностей.

5. Рассчитать значение q по формуле (2).

6. Из значений nq и q определить n и по формулам (3) и (5) рассчитать D и N .

7. Определить значения D и N при пластической деформации (или старении).

8. Проанализировать изменение D и N с ростом степени пластической деформации (или времени старения).

№ 7. Изучение волокнистых текстур с помощью обратных полюсных фигур

В процессе пластической деформации часто наблюдается образование преимущественной ориентации отдельных кристаллитов, приводящее к «статистической» анизотропии образца, обычно называемой текстурой. Наличие текстуры приводит к заметным изменениям на рентгенограмме, поэтому рентгенографические методы

чаще всего используются для изучения возникающих ориентировок.

Если какое-либо одно кристаллографическое направление параллельно некоторой оси (оси текстуры), то такая текстура называется простой волокнистой (аксиальной). Совокупность ориентировок, возможных при аксиальной текстуре, можно получить при вращении отдельного кристаллита вокруг оси текстуры. В связи с этим данную текстуру иногда называют несограниченной. Образование такой текстуры возможно при растяжении, волочении, экструзии, сжатии.

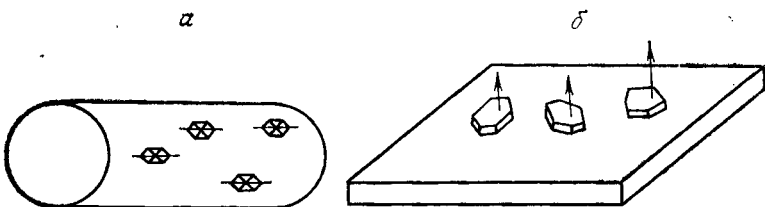


Рис. 72. Схема аксиальной (волокнистой) текстуры:
а — в проволоке, б — в пленке, напыленной на подложку

Существует несколько сложных видов аксиальных текстур, наличие которых возможно в металлических проволоках (рис. 72). В обычной аксиальной текстуре угол между осью волокна и осью проволоки равен нулю. Если этот угол отличен от нуля, возникает спиральная волокнистая текстура. Если угол между осью волокна и осью проволоки равен 90° , то получается кольцевая аксиальная текстура.

Рассмотренные текстуры являются нецентрированными, т. е. ориентировка кристаллитов во всех точках образца одинакова. Другими словами, образец содержит не одну, а множество параллельных осей текстуры, расположенных одна возле другой. Аксиальные текстуры, содержащие единственную ось бесконечного порядка, называют центрированными.

Для изучения аксиальных текстур обычно пользуются методом обратных полюсных фигур, которые в данном случае имеют преимущества перед обычными, так как достаточно одной полюсной фигуры, чтобы судить о преиму-

шественной ориентировке и ее рассеянии. Обратная полюсная фигура — это стандартная гномостереографическая проекция кристалла, на которой нормаль к кристаллографическим плоскостям придается вес, пропорциональный вероятности совпадения нормали к этой плоскости с некоторым внешним направлением, например направлением растяжения или усадки.

Используя дифрактометр с фокусировкой по Брэггу — Брентано (ДРОН, УРС-50 ИМ) и пренебрегая горизонтальной и вертикальной расходимостью первичного пучка, можно построить обратную полюсную фигуру.

Интегральная интенсивность отражения от плоскости (hkl) образца, обладающего текстурой, подчиняется следующему выражению:

$$I_{hkl} = I_0 C A P_{hkl}, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка; C — постоянная, зависящая от образца; A — произведение факторов интенсивности (структурного, лоренцевского и т. д.); P_{hkl} — вероятность, с которой нормаль к (hkl) совпадает с нормалью к поверхности образца. Другими словами, P_{hkl} — это полюсная плотность (полюсный вес).

Нормировка величины P обычно производится следующим образом:

$$\bar{P} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} P_{hkl} d\Omega = 1. \quad (2)$$

При отсутствии текстуры величина P постоянна и равна среднему значению. Следовательно, значение $P=1$ соответствует полюсной плотности образца без текстуры. Для образца без текстуры интенсивность отражения от плоскости (hkl)

$$I'_{hkl} = I_0 C' A. \quad (3)$$

Разделим уравнение (1) на уравнение (3):

$$\frac{I_{hkl}}{I'_{hkl}} = \frac{C}{C'} P_{hkl}. \quad (4)$$

С некоторыми допущениями отношение C/C' можно определить, если провести суммирование (4) интенсивностей по всем отражениям:

$$\frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl}}{I'_{hkl}} = \frac{C}{C'} \frac{\sum P_{hkl}}{n},$$

где n — число суммируемых интерференций. Учитывая (2),

$$\frac{\sum P_{hkl}}{n} = 1; \quad \frac{C}{C'} = \frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl}}{I'_{hkl}}. \quad (5)$$

Подставив уравнение (5) в (4), получим

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I'_{hkl}} \frac{n}{\sum \frac{I_{hkl}}{I'_{hkl}}}. \quad (6)$$

При использовании данного метода необходимо иметь бестекстурный эталон.

В связи с тем, что в большинстве случаев металлические образцы обладают текстурой, изготовить хороший эталон достаточно сложно. Обычно приготавливают порошок исследуемого металла, смешивают его с небольшим количеством связующего вещества и наносят на пластинку, по площади равную исследуемому образцу. Использовать в качестве эталона таблетки, спрессованные из порошка, следует с осторожностью, так как в процессе прессования может образоваться текстура, особенно если исследуемый материал сильно анизотропен.

Таким образом, для определения величины P необходимо измерить интегральные интенсивности возможно большего числа отражений от исследуемого образца и бестекстурного эталона, изготовленного из материала образца.

Затем рассчитанные по (6) значения P для различных (hkl) наносятся на стандартную гномостереографическую проекцию кристалла. Заключительным этапом построения является нанесение путем интерполяции на полюсную фигуру изолиний вероятности.

Величина полюсной плотности, вообще говоря, пропорциональна числу кристаллитов, участвующих в данном отражении. На основании этого можно оценить объем кристаллитов, расположенных в поверхностном слое и имеющих данную ориентировку. Так как $\sum P_{hkl} = n$, то относительная величина объема образца, принимающего участие в отражении (HKL) , по сравнению с объемом, от которого отражаются все n линии, определяется из выражения

$$V = \frac{P_{hkl}}{n} \cdot 100\%.$$

1. Выбрать условия съемки и записать на дифрактометре возможно большее число линий исследуемого образца.

2. Из материала образца приготовить бестекстурный эталон и получить его дифрактограмму в тех же условиях.

3. Определить интегральные интенсивности полученных линий. Интегральная интенсивность определяется как площадь, ограниченная линией фона и кривой распределения интенсивности $I(\Theta)$ на дифрактограмме.

4. Рассчитать значения P для всех линий.

5. Нанести найденные значения P на гномостереографическую проекцию кристалла.

6. Определить ориентировку в образце, возникшую в результате обработки.

7. Оценить объемы возникающих ориентировок.

№ 8. Определение величины искажений III рода (статических смещений атомов), вызванных облучением

Смещения атомов из равновесного положения, вызванные облучением, приводят к уменьшению интенсивности отражений на рентгенограммах, по которому можно оценить величину искажений.

При определении статических искажений следует иметь в виду, что в сплавах ослабление интенсивности линий на рентгенограммах будет вызвано не только появлением искажений, обусловленных облучением, но и изменением сил связи (характеристической температуры, величин амплитуды тепловых колебаний) за счет наличия примесных атомов.

Исследования чистых металлов показали, что величина сил связи и, следовательно, характеристическая температура в очень малой степени зависят от различных воздействий.

Интенсивность отражения от плоскости (hkl) необлученного отожденного образца чистого материала равна

$$I_{hkl} = I_0 \cdot A \cdot PLG \cdot e^{-2M};$$

для облученного образца —

$$I'_{hkl} = I_0 \cdot A \cdot PLG \cdot e^{-2M} \cdot e^{-2K},$$

где I_0 — интенсивность первичного пучка; A — произведение факторов интенсивности (абсорбционного, повторяемости и т. д.); PLG — угловой множитель интенсивности; e^{-2M} — тепловой множитель интенсивности; e^{-2K} — множитель, учитывающий ослабление интенсивности, обусловленное статическими искажениями.

В случае кубической решетки

$$K = \frac{8}{3} \pi^2 \langle U_{\text{ст}}^2 \rangle \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2} = \frac{2\pi^2}{3a^2} \langle U_{\text{ст}}^2 \rangle \Sigma h^2.$$

Для повышения точности определения величины $\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle$ целесообразно брать отношение интенсивностей пары линий, соответствующих разным порядкам отражения. Отношение интенсивности двух линий на рентгенограмме для необлученного материала

$$\beta_1 = \frac{I_{h_1 k_1 l_1}}{I_{h_2 k_2 l_2}} = \frac{A \cdot PLG \cdot e^{-2M_1}}{A \cdot PLG \cdot e^{-2M_2}};$$

для облученного —

$$\beta_2 = \frac{I'_{h_1 k_1 l_1}}{I'_{h_2 k_2 l_2}} = \frac{A \cdot PLG \cdot e^{-2M'_1} \cdot e^{-2K_1}}{A \cdot PLG \cdot e^{-2M'_2} \cdot e^{-2K_2}}.$$

Составив отношение β_2/β_1 , получим

$$\beta_2/\beta_1 = \frac{\beta_{\text{обл}}}{\beta_{\text{необл}}} = \frac{e^{-2(M'_1 - M'_2)}}{e^{-2(M_1 - M_2)}} e^{2K}, \quad (1)$$

где $K = K_2 - K_1$. Это справедливо, если геометрические условия съемки остаются постоянными, а период решетки и атомный фактор рассеяния в результате облучения изменяются незначительно.

Логарифмируя выражение (1) и полагая, что величина M также изменяется незначительно, получаем $\ln \beta_2/\beta_1 = 2K$. Поскольку

$$2K = \frac{4\pi}{a^2} (\Sigma h_2^2 - \Sigma h_1^2) \langle U_{\text{ст}}^2 \rangle,$$

то

$$\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle = \frac{3a^2 \ln \beta_2/\beta_1}{4\pi^2 [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)]}. \quad (2)$$

Если используется один порядок отражения, выражение (2) упрощается:

$$\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle = \frac{3a^2 \ln \frac{I'_{hkl}}{I_{hkl}}}{4\pi^2 (h^2 + k^2 + l^2)}. \quad (3)$$

При исследовании сплавов определение статических искажений усложняется. В этом случае необходимо учитывать возможное при облучении изменение теплового фактора интенсивности.

Определяя величину $\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle$ и $\sqrt{\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle}$ для различных (hkl) , можно, в принципе, судить об анизотропии смещений атомов под действием облучения.

Практическая часть

1. Выбрать режим съемки, при одинаковых условиях получить дифрактограммы необлученного (эталона) и облученного образцов.

2. Определить интегральные интенсивности дифракционных линий для эталона и исследуемого образца.

3. Рассчитать значения $\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle$ и $\sqrt{\langle U_{\text{ст}}^2 \rangle}$ по формулам (2) или (3).

4. Построить график зависимости $\ln \frac{I'_{hkl}}{I_{hkl}}$ от $\sum h^2$ и проанализировать его.

5. Оценить анизотропию смещения атомов при облучении.

№ 9. Определение ориентации монокристаллов с известной структурой

При исследовании монокристаллов, особенно не имеющих внешней огранки, часто необходимо знать кристаллографическую ориентацию. Ее можно определить с помощью обратных лауэграмм (эпиграмм). Недостатками этого метода являются большие затраты времени на получение эпиграммы и ее расшифровку, а также ее сравнительно невысокая точность.

Определить ориентацию монокристаллов, у которых отклонение важных кристаллографических плоскостей от плоскости среза не очень велико, гораздо точнее и быст-

рее можно, используя дифрактометр. Параметры современных дифрактометров позволяют определить ориентацию с точностью до $\pm 1'$. Использование гониометрических головок (например, ГП-3) упрощает и ускоряет процесс определения ориентации кристалла. Однако даже не применяя гониометрической приставки, можно определить ориентацию необходимых кристаллографических плоскостей. Задача нахождения ориентации монокри-

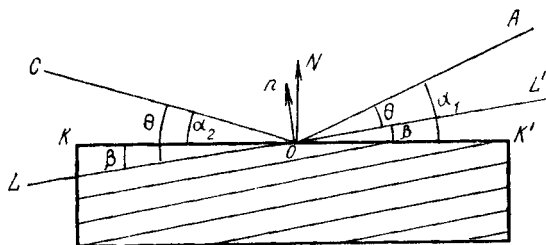


Рис. 73. Отражение рентгеновских лучей от плоскости, расположенной под углом β к поверхности кристалла:

KK' — след поверхности образца; LL' — след искомой кристаллографической плоскости; N — нормаль к поверхности образца; n — нормаль к кристаллографической плоскости; β — отклонение искомой плоскости от плоскости образца; θ — угол Вульфа—Брэгга; α_1 , α_2 — углы, отсчитываемые по шкале образца гониометра

сталла весьма схожа с задачей исследования текстуры поликристаллического образца. В частности, используются те же методы поворота и наклона образца, что и при построении прямых полюсных фигур.

Рассмотрим некоторые угловые соотношения, возникающие при определении ориентации монокристаллов с помощью дифрактометра (рис. 73). Если нормаль к искомой кристаллографической плоскости совпадает с нормалью к поверхности образца, то угол α равен углу θ . При повороте кристалла вокруг последней дифрагированный луч всегда попадает в окошко счетчика. Как видно из рисунка, угол α не равен углу Вульфа — Брэгга θ и дифрагированный луч попадает в окошко счетчика лишь при определенных геометрических условиях. При повороте кристалла вокруг нормали к его поверхности N угол α изменяется. Пусть AO — падающий на кристалл

рентгеновский луч, OC — дифрагированный от плоскости LL' луч. Тогда для падающего луча

$$\alpha_1 = \Theta + \beta \quad (1)$$

и для отраженного

$$\alpha_2 = \Theta - \beta. \quad (2)$$

Поворот кристалла относительно нормали N на 180° эквивалентен изменению направления хода рентгеновских лучей на обратное при неизменном положении кристалла. Падающим лучом будет CO , а отраженным — OA . Для падающего луча будет справедливо выражение (2), а для отраженного — (1). Из соотношений (1) и (2) можно найти β и Θ :

$$\beta = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2}; \quad (3)$$

$$\Theta = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}.$$

Выражение (3) позволяет определить разориентировку искомой кристаллографической плоскости с поверхностью образца по двум положениям кристалла, которые отличаются друг от друга на 180° при повороте кристалла вокруг нормали N .

Данным методом можно пользоваться, если угол разориентации меньше угла Вульфа — Брэгга. Случай $\beta = \Theta$ граничный. При этом $\alpha_1 = 2\Theta$ и отраженный луч идет параллельно поверхности образца ($\alpha_2 = 0$).

Так, для плоскости (111) Ge- и Cu K_α -излучения $\beta_{\text{гр}} = 13^\circ 40'$. Использование излучения с большей длиной волны (например, Cr K_α) позволяет увеличить $\beta_{\text{гр}}$ до $20^\circ 30'$. Расширение углового диапазона определения β возможно и при использовании отражений высших порядков. Например, для отражения (333) Ge $\beta = 45^\circ 6'$. Однако при этом желательно пользоваться гониометрической приставкой.

Таким образом, суть метода заключается в следующем. Счетчик устанавливается в положение, соответствующее углу 2Θ для определяемой плоскости. Затем, изменяя угол α и поворачивая кристалл вокруг оси, совпадающей с нормалью к его поверхности, исследуется сфера нормалей до тех пор, пока нормаль к искомой плоскости не окажется в отражающем положении.

1. Установить счетчик в положение, соответствующее углу для определяемой плоскости. Высота щели счетчика должна быть максимальной. Это увеличивает вероятность попадания отраженного луча в счетчик. По мере уточнения ориентации высоту щели счетчика следует уменьшить. Углы Θ измеряются по шкале счетчика, а углы α — по шкале образца (т. е. углу 2Θ соответствует некоторый угол α_0).

2. При постоянном положении счетчика повернуть кристалл около оси гониометра по часовой стрелке и против часовой стрелки на величину угла Вульфа — Брэгга. Если отражения не будут наблюдаться, необходимо повернуть кристалл вокруг нормали N на некоторый (небольшой) угол и снова поворачивать кристалл по часовой стрелке и против часовой стрелки. Эту процедуру повторять до получения максимальной интенсивности отражения. В таком положении по шкале образца определить угол α_1 . Повернув кристалл относительно нормали N на 180° , также по шкале образца определить угол α_2 .

3. По формуле (3) определить угол разориентировки искомой кристаллографической плоскости с поверхностью образца.

№ 10. Определение концентрации дефектов упаковки при деформации металлов с ГЦК решеткой

Под дефектом упаковки понимают плоский, двумерный дефект решетки, представляющий собой нарушение порядка укладки атомных плоскостей. ГЦК решетку можно рассматривать как чередование плотноупакованных слоев, состоящих из одинаковых сферических шаров (атомов), по схеме $ABCABC\dots$. В процессе пластической деформации это чередование может нарушиться в результате появления дефекта упаковки — $ABCACABC\dots$. Новое чередование слоев характерно для ГПУ решетки — $SACA$. Следовательно, дефект упаковки в ГЦК решетке является прослойкой ГПУ решетки (рис. 74). Дефекты упаковки (двойниковые) могут также возникать в процессе роста кристалла. Наличие в решетке дефектов упаковки приводит к изменению дифракционной картины: наблюдается уширение и смещение рефлексов (рис. 75).

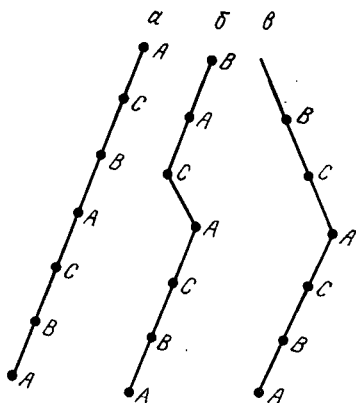


Рис. 74. Схема расположения слоев в ГЦК решетке:

a — нормальное расположение; *б* — деформационный дефект упаковки типа вычитания; *в* — двойниковый дефект упаковки

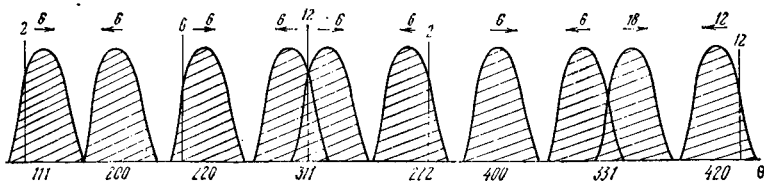


Рис. 75. Схема смещений и уширений дифракционных линий в ГЦК структуре

Вертикальные линии соответствуют резким компонентам; заштрихованные пики — размытым компонентам дифракционных максимумов; *HKL* — положение рефлексов в совершенном кристалле; *p* — значение множителя повторяемости для отдельных компонент

Причем деформационные дефекты упаковки вызывают закономерное смещение максимумов линий, а двойниковые дефекты упаковки приводят к асимметричному уширению линий. В симметричное уширение дифракционных линий и уменьшение интегральной интенсивности вносят свой вклад оба вида дефектов.

Смещение дифракционных максимумов, вызванное наличием в решетке деформационных дефектов упаковки (в шкале 2θ), равно

$$\Delta(2\theta)_{hkl}^0 = \frac{90\sqrt{3} \operatorname{tg}\theta}{\pi^2(U+b)h_0^2} \alpha \sum_b (\pm) L_0,$$

где $L_0 = H + K + L$ — третий индекс в гексагональных осях; $h_0^2 = H^2 + K^2 + L^2$; U — число компонент линий, ко-

которые не смещаются при наличии дефектов упаковки ($L_0 = 3q$); b — число компонент рефлекса, которые смещаются при наличии дефектов упаковки ($L_0 = 3q \pm 1$); α — концентрация деформационных дефектов упаковки; Θ — брэгговский угол для отожженного материала.

Если $L_0 = 3q$ ($q = 0, 1, 2 \dots$), то такие компоненты дифракционных линий не смещаются и не размываются. Если $L_0 = 3q \pm 1$, компоненты рефлекса смещаются и размываются, причем при $L_0 = 3q - 1$ смещение происходит в сторону меньших углов, а при $L_0 = 3q + 1$ — больших. Значения $\sum_b (\pm) L_0 / (U + b) h_0^2$ для некоторых линий следующие:

<i>hKL</i>	111	200	220	311	222	400
$\sum_b (\pm) L_0 / (U + b) h_0^2$	0,25	−0,5	0,25	−0,0909	−0,125	0,25

Компоненты линий, имеющие знак «минус», смещаются в сторону меньших углов Θ , а компоненты, имеющие знак «плюс», — в сторону больших углов. Обычно величину α определяют по смещению пары линий, смещающихся в противоположные стороны, что в значительной мере уменьшает погрешность, связанную с неточностью юстировки дифрактометра. При этом следует проверить наличие в образце ориентированных микро- и макронапряжений, также приводящих к сдвигу рефлексов. Эти факторы могут смещать разные порядки отражения от одной плоскости в одну сторону. Наличие же дефектов упаковки приводит к смещению разных порядков отражения от одной плоскости в противоположные стороны.

В связи с тем, что в ряде случаев наблюдаются изменения периода решетки, приводящие к изменению углового расстояния между рефлексами, величину α следует определять по характеристике, не зависящей от периода решетки. Такой характеристикой является отношение синусов углов отражения, которое в отсутствие дефектов упаковки равно

$$\frac{(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)^{1/2}}{(H_j^2 + K_j^2 + L_j^2)^{1/2}}.$$

Появление дефектов упаковки приводит к отличию отношения синусов от этой величины.

Таким образом, для количественной оценки концентрации дефектов упаковки используют выражение

$$\delta = \left(\frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_j} \right)_{\text{недеф}} - \left(\frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_j} \right)_{\text{деф}},$$

где

$$\left(\frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_j} \right)_{\text{недеф}} = \frac{(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)^{1/2}}{(H_j^2 + K_j^2 + L_j^2)^{1/2}};$$

$$\left(\frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_j} \right)_{\text{деф}} = \frac{\sin (\Theta_0 + \Delta \Theta)_i}{\sin (\Theta_0 + \Delta \Theta)_j} = \left(\frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_j} \right)_{\text{недеф}} \times$$

$$\times \frac{1 + \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2 \cdot 2 \cdot 57,3} \alpha \left[\frac{\sum (\pm) L_0}{(U + b) h_0^2} \right]_i}{1 + \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2 \cdot 2 \cdot 57,3} \alpha \left[\frac{\sum (\pm) L_0}{(U + b) h_0^2} \right]_j}.$$

Обычно для ГЦК металлов концентрацию дефектов упаковки определяют по линиям (111) и (200). В этом случае, учитывая, что для (111) и (200)

$$\left(\frac{\sin \Theta_i}{\sin \Theta_j} \right)_{\text{недеф}} = 1,15470,$$

после подстановки численных значений и преобразования получаем $\alpha = 8,3\delta$. При использовании линий (200) и (400) $\alpha = 19,2\delta$; (220) и (311) $\alpha = 24,45\delta$.

Практическая часть

1. Определить точное положение дифракционных максимумов для недеформированного эталона и деформированного образца. Съемку производить по точкам с точностью $\pm 1'$ (в шкале 2Θ).

2. По нескольким парам рефлексов определить α .

3. Рассчитать значение α для различных степеней деформации.

4. Прodelать это же (т. е. пп. 1, 2, 3) для другого металла (сплава).

5. Проанализировать полученные результаты с учетом электронной структуры материала образца.

№ 11. Определение размеров областей деформаций вокруг дислокаций с помощью двухкристального спектрографа

Отдельные дефекты кристаллической решетки (дислокации, микровыделения второй фазы и т. д.) существенно искажают картину рассеяния рентгеновских лучей и мо-

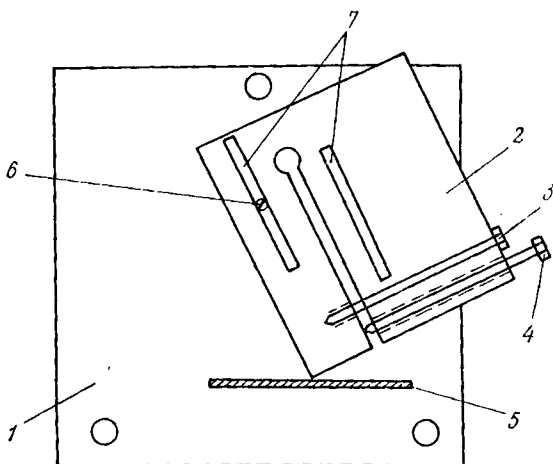


Рис. 76. Принципиальная схема двухкристального спектрографа

гут быть обнаружены на рентгенограммах по изменению контраста. Для определения областей деформации, обусловленных дислокациями, можно использовать двухкристальный спектрограф, который состоит из двух идентичных кристаллов, располагающихся параллельно друг другу (положение n , $-n$) (см. рис. 66, б); угол отражения в этом случае устанавливается поворотом столика спек-

трографа вокруг вертикальной оси, проходящей через первый кристалл. Локальные нарушения структуры кристалла изображаются на фотопластинке (типа МР или МК).

Упрощенный двухкристальный спектрограф (рис. 76) состоит из основания 1, поворотного блока 2, имеющего две канавки 7, в которые с помощью пицеина укрепляются кристаллы параллельно друг другу таким образом, чтобы их центры были смещены на половину ширины пластины, и кассеты с фотопластинкой 5. Тонкая юстировка взаимного положения кристаллов проводится с помощью двух винтов 3 и 4, позволяющих слегка деформировать блок 2, имеющий для этой цели разрез. Винт 6 служит для крепления блока 2 на основании 1 и одновременно является осью поворота.

Спектрограф устанавливается перед окном рентгеновской трубки с горизонтальным штриховым фокусом таким образом, чтобы ось пучка пересекала ось 6 вращения блока. Для юстировки спектрографа вместо фотопластинки временно устанавливается свинцовый экран, имеющий щель размером 1×10 мм, за которым располагается счетчик радиометра. Поворотом блока 2 вокруг оси 6 необходимо добиться максимального показания радиометра, и в этом положении блок 2 закрепляется. Тонкая юстировка, как уже упоминалось, производится с помощью регулировочных винтов 3 и 4. После этого ставят на место кассету с фотопластинкой. Время экспонирования определяется опытным путем.

Практическая часть

1. Выбрать пластины кремния с разной плотностью дислокаций ($\leq 10^4$ см $^{-2}$).

2. Установить в канавки блока 2 два кристалла с ориентацией $\langle 111 \rangle$.

3. Произвести съемку поверхности пластин в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении.

4. С помощью оптического микроскопа на просвет (увеличение $\times 30$ и $\times 100$) просмотреть полученные рефлексы и отметить координаты аномалий. Используя окулярный микроскоп, определить ширину изображения дислокаций и оценить размеры областей деформации в зависимости от плотности дислокаций.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ, т. 1. М., Изд-во Моск. ун-та, 1964.
- Васильев Д. М. Дифракционные методы исследования структур. М., Металлургия, 1977.
- Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. М., Металлургия, 1969.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., ГИФМЛ, 1961.
- Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., Металлургия, 1970.
- Жданов Г. С. Основы рентгеновского структурного анализа. М., Гостехиздат, 1940.
- Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., Изд-во Моск. ун-та, 1972.
- Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976.
- Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография. М., Мир, 1975.
- Липсон Г., Стилл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., Мир, 1972.
- Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
- Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1967.
- Пинскер З. Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М., Наука, 1974.
- Рентгенография в физическом металловедении. Под ред. Ю. А. Багаряцкого. М., Металлургия, 1961.
- Русаков А. А. Рентгенография металлов. М., Атомиздат, 1977.
- Уманский Я. С. Рентгенография металлов. М., Металлургия, 1967.
- Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М., Металлургия, 1969.
- Финкель В. М. Низкотемпературная рентгенография. М., Металлургия, 1971.
- Финкель В. М. Высокотемпературная рентгенография. М., Металлургия, 1968.
- Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М., ГИФМЛ, 1963.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Кристаллографические точечные группы

Сингония	Интернациональная система		По Шенфлису	По Шубни- кову
	полная	сокращенная		
Триклинная	1	1	C_1	1
	1	1	C_i	2
Моноклиппная	2	2	C_2	2
	m	m	C_s	m
	$2/m$	$2/m$	C_{2h}	$2 : m$
Ромбическая	222	222	D_2	$2 : 2$
	$mm2$	$mm2$	C_{2v}	$2 \cdot m$
	$2/m2/m2/m$	mmm	D_{2h}	$m \cdot 2 : m$
Ромбоэдри- ческая (тригональная)	3	3	C_3	3
	3	3	C_{3i}	6
	32	32	D_3	$3 : 2$
	$3m$	$3m$	C_{3v}	$3 \cdot m$
	$\bar{3}2/m$	$\bar{3}m$	D_{3d}	$6 \cdot m$
Гексагональная	6	6	C_6	6
	$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}	$3 : m$
	$6/m$	$6/m$	C_{6h}	$6 : m$
	622	622	D_6	$6 : 2$
	$6mm$	$6mm$	C_{6v}	$6 \cdot m$
	$\bar{6}m2$	$6m2$	D_{3h}	$3 \cdot m$
	$6/m2/m2/m$	$6/mmm$	D_{6h}	$m \cdot 6 : m$
Тетрагональная	4	4	C_4	4
	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4	$\bar{4}$
	$4/m$	$4/m$	C_{4h}	$4 : m$
	422	422	D_4	$4 : 2$
	$4mm$	$4mm$	C_{4v}	$4 \cdot m$
	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	D_{2d}	$4 \cdot m$
	$4/m2/m2/m$	$4/mmm$	D_{4h}	$m \cdot 4 : m$
Кубическая	23	23	T	$3/2$
	$2/m3$	$m3$	T_h	$\bar{6}/2$
	$43m$	$\bar{4}3m$	T_d	$3/\bar{4}$
	432	432	O	$3/4$
	$4/m\bar{3}2/m$	$m3m$	O_h	$\bar{6}/4$

$$\text{Значения } PLG = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta}$$

Θ°	0	2	4	6	8
2	1639	1354	1138	968,9	835,1
3	727,2	638,8	565,6	504,3	452,3
8	100,3	95,37	90,78	86,51	82,52
9	78,79	75,31	72,05	68,99	66,12
10	63,41	60,87	58,46	56,20	54,06
11	52,04	50,12	48,30	46,58	44,94
12	43,39	41,91	40,50	39,16	37,88
13	36,67	35,50	34,39	33,33	32,31
14	31,34	30,41	29,51	28,66	27,83
15	27,05	26,29	25,56	24,86	24,19
16	23,54	22,92	22,32	21,74	21,18
17	20,64	20,12	19,62	19,14	18,67
18	18,22	17,78	17,36	16,95	16,56
19	16,17	15,80	15,45	15,10	14,76
20	14,44	14,12	13,81	13,52	13,23
21	12,95	12,68	12,41	12,15	11,91
22	11,66	11,43	11,20	10,98	10,76
23	10,55	10,35	10,15	9,951	9,763
24	9,579	9,400	9,226	9,057	8,891
25	8,730	8,573	8,420	8,271	8,126
26	7,984	7,846	7,711	7,580	7,452
27	7,327	7,205	7,086	6,969	6,856
28	6,745	6,637	6,532	6,429	6,329
29	6,230	6,135	6,042	5,950	5,861
30	5,774	5,688	5,605	5,524	5,445
31	5,367	5,292	5,218	5,145	5,075
32	5,006	4,939	4,873	4,809	4,746
33	4,685	4,625	4,566	4,509	4,453
34	4,399	4,346	4,294	4,243	4,193
35	4,145	4,097	4,052	4,006	3,962
36	3,919	3,877	3,836	3,797	3,758
37	3,720	3,683	3,647	3,612	3,577
38	3,544	3,513	3,481	3,449	3,410
39	3,389	3,361	3,333	3,306	3,282
40	3,255	3,230	3,306	3,183	3,160

Длины волн К-серии наиболее употребительных излучений (Å)

Анод	λ_{β_1}	λ_{α_1}	λ_{α_2}	$\lambda_{\alpha_{cp}}$
Cr	2,08487	2,28970	2,293606	2,291002
Fe	1,75661	1,936042	1,939980	1,937355
Co	1,62079	1,788965	1,792850	1,790260
Ni	1,500135	1,657910	1,661747	1,659189
Cu	1,392218	1,540562	1,544398	1,541841
Mo	0,632288	0,709300	0,713590	0,710730

Индексы интерференции первых десяти линий рентгенограмм

Простая кубическая		ОЦК (К8)		ГЦК (К12)		Типа алмаза		ГПУ (Г12)
$H^2 + K^2 + L^2$	HKL	$H^2 + K^2 + L^2$	HKL	$H^2 + K^2 + L^2$	HKL	$H^2 + K^2 + L^2$	HKL	$HKiL$
1	100	2	110	3	111	3	111	1010
2	110	4	200	4	200	8	220	0002
3	111	6	211	8	220	11	311	10 $\bar{1}$ 1
4	200	8	220	11	311	16	400	10 $\bar{1}$ 2
5	210	10	310	12	222	19	331	11 $\bar{2}$ 0
6	211	12	222	16	400	24	422	10 $\bar{1}$ 3
8	220	14	321	19	331	27	333, 511	11 $\bar{2}$ 2
9	300, 221	16	400	20	420	32	440	20 $\bar{2}$ 1
10	310	18	411, 330	24	422	35	531	20 $\bar{2}$ 2
11	311	20	420	27	333, 511	40	620	10 $\bar{1}$ 4

Таблица 5

Атомная функция рассеяния рентгеновских лучей цезием

$\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	f_{Cs}	$\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	f_{Cs}	$\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	f_{Cs}
0,0	55,0	0,7	23,2	1,4	12,3
0,1	50,7	0,8	20,8	1,5	11,3
0,2	43,8	0,9	18,8	1,6	10,4
0,3	37,6	1,0	17,0	1,7	9,6
0,4	32,4	1,1	15,6	1,8	9,2
0,5	28,7	1,2	14,5	1,9	8,6
0,6	25,8	1,3	13,2	2,0	8,1

Таблица 6

Основные характеристики счетчиков

Тип счетчика	Наполнение	Материал входного окна	Рабочее напряжение, В	Эффективность по Cu K_{α} , %	Разрешение по Cu K_{α} , %	τ , мкс	Собственный фон, имп/мин	Срок службы импульсов
МСТР-4	Ag + 15% метилаля	слюда 20 μ к	1400—1500	35—50	—	150—250	15	10^8
БДП-2	Xe (90%) + CH (10%)	бериллий 0,15 мм	1100—2000	60	20	1—2	20	10^{12}
БДС-6-0,5	—	—	600—1000	90	50	1—2	10	неогр.

Таблица 7

Зависимость $\frac{\text{th } nq}{nq}$ от nq

nq	$\frac{\text{th } nq}{nq}$	nq	$\frac{\text{th } nq}{nq}$	nq	$\frac{\text{th } nq}{nq}$
0,1	0,997	0,8	0,832	2,0	0,482
0,2	0,987	0,9	0,800	2,2	0,440
0,3	0,971	1,0	0,761	2,4	0,410
0,4	0,949	1,2	0,700	2,6	0,380
0,5	0,924	1,4	0,630	2,8	0,360
0,6	0,896	1,6	0,580	3,0	0,332
0,7	0,863	1,8	0,530	4,0	0,250

Функция Дебая

x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$
0	1,000	1,2	0,740	3	0,483	9	0,183
0,2	0,951	1,4	0,704	4	0,388	10	0,164
0,4	0,904	1,6	0,669	5	0,321	12	0,137
0,6	0,860	1,8	0,637	6	0,271	14	0,114
0,8	0,818	2,0	0,607	7	0,234	16	0,103
1,0	0,778	2,5	0,540	8	0,205	20	0,0022

Таблица 9

Множители повторяемости

Кристаллическая система	Символ семейства плоскостей, фактор повторяемости						
Кубическая O_h, O, T_d, T_h, T	(hkl)	(hhl)	$(0kl)$	$(0kl)$	(hhh)	$(00l)$	
	48	24	24	12	8	6	
	24	24	12	12	8	6	
Гексагональная D_{6h}, D_6, C_{6v} $D_{3h}, C_{6h}, C_6, C_{3h}$	$(hkil)$	$(hh2\bar{h}l)$	$(0k\bar{k}l)$	$(hki0)$	$(hki0)$	$(0k\bar{k}0)$	$(000l)$
	24	12	12	12	6	6	6
	12	12	12	6	6	6	6
Ромбоэдрическая $D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_{3i}$ C_3	$(hkil)$	$(hh2\bar{h}l)$	$(0k\bar{k}l)$	$(hki0)$	$(hh2\bar{h}0)$	$(0k\bar{k}0)$	$(000l)$
	12	12	6	12	6	6	2
	6	6	6	6	6	6	2
Тетрагональная D_{4h}, D_4, C_{4v} V_d, C_{4k}, C_4, S_4	(hkl)	(hhl)	$(0kl)$	$(hk0)$	(hhh)	$(0k0)$	$(00l)$
	16	8	8	8	4	4	2
	8	8	8	4	4	4	2
Ромбическая V_h, V, C_{2v}	(hkl)	$(0kl)$	$(h0l)$	$(hk0)$	$(h00)$	$(0k0)$	$(00l)$
	8	4	4	4	2	2	2

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Основные положения кристаллографии	5
1. Эмпирические законы кристаллографии	5
2. Узлы, плоскости, их координаты	7
3. Понятие пространственной решетки	11
4. Обратная решетка	13
5. Симметрия кристаллов. Элементы симметрии	15
6. Проекция кристаллов	21
7. Элементы теории групп	27
8. Рост кристаллов	30
9. Структура реального кристалла	32
10. Примеры наиболее распространенных кристаллических структур	33
Задачи	35
Лабораторные работы	45
Рекомендуемая литература	65
Элементы рентгеноструктурного анализа	66
1. Природа рентгеновских лучей	66
2. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом	68
3. Элементы кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей	69
4. Элементы динамической теории рассеяния рентгеновских лучей	72
5. Прикладные методы рентгеновского анализа	76
Задачи	88
Лабораторные работы	94
Рекомендуемая литература	131
Приложение	132