Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Национальный исследовательский ядерный университет
«МИФИ»

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В восьми томах

Под общей редакцией Б.А. Калина
Издание третье, переработанное

Том 3

Методы исследования структурно-фазового состояния материалов

*Рекомендовано ИМЕТ РАН в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению
«Ядерные физика и технологии».
Регистрационный номер рецензии 011
от 17 декабря 2007 г. МГУП*

Москва 2021

УДК 620.22(075)
ББК 30.3я7
К 17

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: *Учебник для вузов:* В 8 т./ Под общей ред. Б.А. Калина. Изд. 3-е, перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021.

ISBN 978-5-7262-2724-5

Том 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов / Н.В. Волков, В.И. Скрытный, В.П. Филиппов, В.Н. Яльцев. Изд. 3-е, перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. – 800 с.

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой 8-томное издание учебного материала по основным учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки специалистов по кафедре «Физические проблемы материаловедения» Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Том 3 содержит учебные материалы по темам: «Дифракционные методы исследования материалов», «Электронные и ионные методы исследования материалов», «Ядерно-физические методы исследования материалов».

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по направлениям «Ядерная физика и технологии» и «Материаловедение и технологии материалов» и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированных сред и материаловедения, и может быть полезен молодым специалистам в области физики металлов, твердого тела и материаловедения.

ISBN 978-5-7262-2724-5
ISBN 978-5-7262-2727-6 (т. 3)

© *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2021*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения и сокращения 9
Предисловие к тому 3 16

Глава 9. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
9.1. Физика рентгеновских лучей 18
9.1.1. Волновые и корпускулярные свойства 19
9.1.2. Получение рентгеновских лучей 23
9.1.3. Формула Вульфа–Брэгга 24
9.1.4. Синхротронное рентгеновское излучение 29
9.1.5. Непрерывный рентгеновский спектр (тормозное рентгеновское излучение) 34
9.1.6. Характеристический рентгеновский спектр 38
9.2. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом 51
9.2.1. Коэффициенты ослабления рентгеновских лучей 51
9.2.2. Фотоэлектрическое поглощение 54
9.2.3. Рассеяние рентгеновских лучей 62
9.2.4. Особенности рассеяния электронов 75
9.2.5. Особенности рассеяния нейтронов 76
9.3. Рентгенотехника и способы регистрации рентгеновского излучения 80
9.3.1. Рентгеновские трубки 80
9.3.2. Монохроматоры, рентгеновская оптика 83
9.3.3. Методы регистрации рентгеновских лучей 93
9.4. Интерференция рентгеновских лучей 117
9.4.1. Структурный анализ как преобразование Фурье 117
9.4.2. Интерференционная функция 125
9.4.3. Анализ интерференционной функции 127
9.4.4. Интерференционное уравнение 128
9.4.5. Фактор формы кристалла 129
9.4.6. Геометрическая интерпретация интерференционного уравнения 131
9.4.7. Уширение дифракционных линий 137
9.4.8. Структурный множитель 140
9.4.9. Множитель Лоренца для моно- и поликристаллов 146
9.4.10. Температурный множитель 154
9.4.11. Множитель поглощения 157
9.4.12. Множитель повторяемости 159

9.4.13. Сводные формулы для интегральной интенсивности дифракционных максимумов ... 160
9.4.14. Первичная и вторичная экстинкция в кристаллах ... 160
9.5. Методы рентгеноструктурного анализа ... 164
9.5.1. Метод Лауэ ... 165
9.5.2. Метод вращения монокристалла ... 186
9.5.3. Этапы расшифровки атомной структуры ... 206
9.5.4. Метод широко расходящегося пучка ... 213
9.5.5. Метод порошков ... 219
9.5.6. Рентгеновская дифрактометрия поликристаллов ... 231
9.5.7. Прецизионные методы определения периодов решетки ... 255
9.6. Рентгенографическое определение макронапряжений ... 265
9.6.1. Классификация внутренних напряжений ... 266
9.6.2. Принципы рентгеновского метода измерения остаточных напряжений ... 268
9.6.3. Методы расчета макронапряжений ... 270
9.6.4. Учет структуры и анизотропии упругих свойств поликристалла ... 276
9.7. Рентгенографический анализ уширения дифракционных линий ... 280
9.7.1. Метод аппроксимации ... 283
9.7.2. Метод Стокса ... 286
9.7.3. Метод гармонического анализа формы дифракционной линии ... 287
9.8. Основы текстурного анализа ... 297
9.8.1. Определение оси неограниченной текстуры ... 300
9.8.2. Дифрактометрия текстур прокатки с помощью прямых полюсных фигур ... 304
9.8.3. Метод обратных полюсных фигур ... 309
9.8.4. Функция распределения ориентаций ... 311
9.9. Рентгеновский фазовый анализ ... 317
9.9.1. Качественный фазовый анализ ... 317
9.9.2. Количественный фазовый анализ ... 323
9.10. Рентгенографический анализ твердых растворов ... 326
9.10.1. Определение типа твердого раствора ... 329
9.10.2. Изучение упорядочения твердых растворов ... 331
9.11. Применение дифракции электронов ... 335
9.11.1. Геометрия дифракционной картины ... 337
9.11.2. Основные области применения электронографии ... 340
9.11.3. Дифракция медленных электронов ... 344
9.12. Применение дифракции нейтронов ... 346
9.12.1. Области применения нейтронографии ... 348
9.12.2. Времяпролетная нейтронография ... 353

9.13. EXAFS – спектроскопия в материаловедении 356
9.13.1. Основы экспериментального метода EXAFS-спектроскопии 357
9.13.2. Обработка экспериментальных спектров 359
9.13.3. Некоторые области применения EXAFS-спектроскопии в материаловедении 361
9.14. Обработка экспериментальных данных 367
Контрольные вопросы 377
Список использованной литературы 383

Глава 10. МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОГО И ИОННОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ
10.1. Основы электронной и ионной оптики, регистрация параметров заряженных частиц 386
10.1.1. Движения заряженной частицы в электромагнитном поле 387
10.1.2. Источники электронов и ионов 404
10.1.3. Ускорение и параметры пучка заряженных частиц 421
10.1.4. Методы регистрации заряженных частиц 428
10.1.5. Фокусирующие системы 439
10.2. Автоэлектронный проектор 455
10.2.1. Механизм автоэлектронной эмиссии 455
10.2.2. Теория предельного разрешения в электронном проекторе 457
10.2.3. Методы исследования с помощью автоэлектронной эмиссии 461
10.2.4. Приборы с использованием автоэлектронной эмиссии 466
10.3. Автоионная микроскопия 470
10.3.1. Механизм образования изображения в автоионном микроскопе 470
10.3.2. Конструкция автоионного микроскопа 473
10.3.3. Применение АИМ в материаловедении 480
10.4. Туннельная сканирующая микроскопия 485
10.4.1. Основные закономерности формирования сигнала в туннельных микроскопах 485
10.4.2. Конструкция сканирующего туннельного микроскопа 487
10.4.3. Возможности и область применения сканирующей туннельной микроскопии 489
10.5. Растровая электронная микроскопия 493
10.5.1. Основные физические принципы 493

10.5.2. Конструкция растрового электронного микроскопа 499
10.5.3. Применение метода растровой электронной микроскопии в материаловедении 504
10.6. Просвечивающая электронная микроскопия 508
10.6.1. Основы теории рассеяния электронов в твердом теле 509
10.6.2. Конструкция просвечивающего электронного микроскопа 520
10.6.3. Применение метода просвечивающей электронной микроскопии для изучения структуры материалов 525
10.7. Оже-спектроскопия 563
10.7.1. Механизм образования оже-электронов и основные аналитические закономерности 564
10.7.2. Аппаратура для оже-анализа и методы обработки оже-спектров 571
10.7.3. Применения метода в материаловедении 576
10.8. Метод рентгеноспектрального анализа 584
10.8.1. Физические основы метода 584
10.8.2. Конструкция рентгеновских спектрометров 596
10.8.3. Методы калибровки спектрометров 604
10.9. Метод вторичной ионной масс-спектрометрии 613
10.9.1. Физические основы метода 614
10.9.2. Аппаратурное обеспечение метода 618
10.9.3. Основы обработки результатов измерений 622
10.9.4. Возможности и область применения метода при изучении свойств материалов 633
Контрольные вопросы 634
Список использованной литературы 638

Глава 11. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ
11.1. Ядерный магнитный резонанс 640
11.1.1. Физические основы метода ЯМР 640
11.1.2. Стационарный метод наблюдения ЯМР при прохождении через резонансные условия 652
11.1.3. Импульсные методы наблюдения ЯМР 654
11.1.4. Применение ЯМР для измерения значений магнитных полей и времен релаксаций 657
11.1.5. Применение ЯМР для изучения твердого тела 662
11.2. Эффект Мессбауэра (ядерный гамма-резонанс) 668
11.2.1. Физические принципы эффекта Мессбауэра 670
11.2.2. Экспериментальные и теоретические основы мессбауэровской спектроскопии 672

11.2.3. Параметры мессбауэровских спектров и их связь с параметрами твердых тел ... 676
11.2.4. Особенности методики регистрации характеристического рентгеновского излучения и электронов конверсии ... 690
11.2.5. Применение метода ЯГР в физическом материаловедении ... 695
11.2.6. Исследование явлений упорядочения и распада твердых растворов ... 698
11.2.7. Применения эффекта Мессбауэра для исследования коррозионных процессов ... 701
11.2.8. Необычные применения эффекта Мессбауэра ... 706
11.3. Позитронно-аннигиляционная спектроскопия ... 707
11.3.1. Взаимодействие позитронов с твердым телом ... 708
11.3.2. Феноменологическая теория аннигиляции позитронов ... 710
11.3.3. Метод измерения времени жизни позитронов ... 713
11.3.4. Метод угловой корреляции и спектрометр для измерения углового распределения фотонов ... 716
11.3.5. Применение методик по аннигиляции позитронов для структурных исследований дефектов в материалах ... 722
11.3.6. Применение метода аннигиляции позитронов в физическом материаловедении ... 724
11.4. Активационный анализ ... 730
11.4.1. Физические основы активационного анализа ... 731
11.4.2. Количественные методы определения концентрации ... 735
11.4.3. Нейтронно-активационный анализ ... 738
11.4.4. Активационный анализ на заряженных частицах ... 742
11.4.5. Гамма-активационный метод ... 744
11.4.6. Примеры применения активационного анализа в физическом материаловедении ... 748
11.5. Метод аналитической авторадиографии ... 751
11.5.1. Физические основы метода ... 751
11.5.2. Детекторы ионизирующих излучений в авторадиографии ... 753
11.5.3. Теория и характер аналитической авторадиографии ... 755
11.5.4. Разрешающая способность метода авторадиографии ... 757
11.5.5. Применение авторадиографии в физическом материаловедении ... 760
11.6. Резерфордовское обратное рассеяние ... 765
11.6.1. Физические основы метода РОР ... 765

11.6.2. Приборное обеспечение метода 774
11.6.3. Примеры изучения состояния материалов методом резерфордовского обратного рассеяния 777
11.6.4. Рекомендации по обработке экспериментальных результатов 780
Контрольные вопросы 781
Список использованной литературы 785

Предметный указатель 787

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ – базисные векторы прямой решетки

a_1, a_2, a_3 – длины соответствующих трансляций

a, b, c – параметры решетки

a, b, c – параметры элементарной ячейки

A, B, C, I, F, P, R – тип решетки Бравэ

$\boldsymbol{A}$ – матрица поворота

A – относительная атомная масса; яркость источника

$A_{ср}$ – средняя относительная масса сплава

A_a – амплитуда рассеянной атомом волны

A_e – амплитуда рассеянной электроном волны

A_n, B_n, C_n – коэффициенты разложения в ряд Фурье

$A_n^{д}$, $A_n^{и}$ – коэффициенты разложения в ряд Фурье, связанные с мелкодисперсностью, микронапряжениями

$A(h)$ – амплитуда рассеянного рентгеновского излучения

$A(\mu, \theta)$ – множитель поглощения

b – интегральная полуширина эталона

$\boldsymbol{b}$ – вектор Бюргерса

$\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ – базисные векторы обратной решетки

$b_н$ – амплитуда ядерного рассеяния нейтронов

$b_э$ – абсолютная амплитуда рассеяния рентгеновских лучей электроном

$b_н^{м}$ – амплитуда магнитного рассеяния нейтронов

B – интегральная полуширина образца; спектральная яркость; магнитная индукция; яркость свечения

$\boldsymbol{B}$ – вектор магнитной индукции

c – атомная доля; параметр решетки; скорость света

C_v – концентрация вакансий

C – концентрация; постоянная прибора; электрическая емкость

C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 – поворотные оси симметрии

$C_{пр}$ – пороговая концентрация химического элемента в матрице

$C_{сф}$, $C_{хр}$ – коэффициенты сферической, хроматической аберрации

C_d – концентрация дефектов

C_i – концентрация примеси в матрице; концентрация химического элемента в матрице при облучении монохроматическим пучком

C_λ – концентрация химического элемента в матрице при облучении немонохроматическим пучком

C_{ij} – упругие константы жесткости

d – период трансляции

d_{hkl} – межплоскостное расстояние

d^* – межплоскостное расстояние в обратной решетке

D_{hkl} – размер кристалла в направлении нормали к отражающей плоскости (hkl)

D_γ – мощность дозы облучения

e –заряд электрона

e-p – электронно-позитронная пара

E – энергия; модуль Юнга; напряженность электрического поля

E_0 – энергия налетающей частицы; энергия перехода свободного ядра из возбужденного состояния в основ-ное

E_d –энергия смещения атома

E_v – энергия образования вакансии

E_i^+ – энергия распыленного иона

$\langle E \rangle$ – средняя энергия заряженных частиц

$\boldsymbol{E}$ – вектор напряженности электрического поля

$\boldsymbol{E}_0$ – электрический вектор плоской поляризованной волны

$E_в$ – энергия пика вылета

$E_{ду}$ – энергия дефекта упаковки

$E_{обр}$ – средняя энергия образования носителей заряда

E_m – энергия возбуждения фононов

E_R – энергия отдачи

$E_σ$, $E_π$ – компоненты электрического вектора

$E(K_α)$ – энергия характеристического кванта

f – вероятность резонансного испускания γ-кванта; фокусное расстояние

f'-вероятность резонансного поглощения

$f(S)$ – атомная функция рассеяния

f, f_0 – атомная амплитуда рассеяния

f', f'' – дисперсионные поправки

$f_э$ – амплитуда рассеяния электронов

$f_γ$ – амплитуда рассеяния мессбауэровских γ-квантов

f^R – амплитуда рэлеевского рассеяния мессбауэровских γ-квантов на электронах

f^N – амплитуда резонансного рассеяния мессбауэровских γ-квантов на ядрах

f^2 – атомный множитель

$f(E) = dN/dE$ – форма энергетического распределения заряженных частиц в пучке

F – сила; эффективный заряд атома

$\boldsymbol{F}_л$ – сила Лоренца

F_{HKL} – структурная амплитуда

$F(x_s)$ – плотность распределения источников ионизирующих излучений

$F(t)$, $G(t)$, $H(t)$ – коэффициенты разложения в ряд Фурье

$F(\boldsymbol{H})$ – трансформанта Фурье элементарной ячейки

$|F(H)|^2$ – структурный множитель

$\hat{F}_{HKL}$ – единичная структурная амплитуда

Ф – плотность потока активирующего излучения

$Ф_0(E)$ – спектральное распределение активирующего излучения

$Ф(E_γ)$ – плотность потока фотонов с энергией $E_γ$

$Ф(\boldsymbol{S})$ – амплитуда рассеянного излучения

g – коэффициент вторичной экстинкции

$\boldsymbol{g}$ – вектор обратной решетки

$\boldsymbol{g}(φ,θ,ψ)$ – ориентационная матрица

$\boldsymbol{G}$ – метрическая матрица

G – инструментальная функция; модуль сдвига

h, ħ – постоянная Планка

(hkl) – индексы плоскости

$\{hkl\}$ – кристаллографические индексы системы плоскостей

h_1, h_2, h_3 – координаты вектора рассеяния в обратном пространстве

HKL – индексы интерференции

$\boldsymbol{H}_{hkl}$ – вектор обратной решетки

i – сила тока; ионизационный ток

$\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ – орты системы координат

I – спиновое квантовое число

I_0, I_1 – модифицированная функция Бесселя 1-го рода нулевого и первого порядка от действительного аргумента

I – интегральная интенсивность; интенсивность излучения; период идентичности; электрический ток

$I_{ког}$, $I_{нек}$ – интенсивность когерентного, некогерентного рассеяния

$I_{макс}(S)$ – интенсивность рассеяния кристаллом в главном максимуме

$I_{эл}(2θ)$ – интенсивность рассеяния электроном на единичном расстоянии

$I_х$ – интенсивность характеристического спектра

$I_в$ – спин ядра в возбужденном состоянии

I_i – электрический ток ионов

I_α – интенсивность спектральной линии

I_λ, I_ν – интенсивность излучения по длинам волн, по частотам

$I_{[mnp]}$ – период идентичности

$I(h_1h_2h_3)$ – интенсивность отражения от кристалла

j – квантовое число; плотность пучка

j_a – плотность анодного тока

$\boldsymbol{J}$ – векторы углового момента (момента количества движения ядра)

$\boldsymbol{k}_0$, $\boldsymbol{k}$ – волновые векторы первичного и рассеянного излучений

k – волновое число; кинематический фактор

k – постоянная Больцмана

$\kappa_н$ – сдвиг Найта

$k_ф$ – относительный уровень фона

$\boldsymbol{K}$ – вектор рассеяния

K, L, M, N – серии линий

K_α, K_β – линии K-спектра

$K^\pm$ – коэффициент ионизации

l – порядок отражения; средняя длина свободного пробега

L – длина пути; пройденный частицей путь; размер области когерентного рассеяния; расстояние от объекта до экрана

$<L>$ – средняя глубина проникновения позитрона

$L(S)$ – интерференционная функция Лауэ

$L(\theta)$ – множитель Лоренца

m – квантовое число; масса; плоскость зеркального отражения; проекция спина на ось

m_e – масса электрона

m_0 – масса покоя электрона

m_M количество вещества в молях

$[mnp]$ – кристаллографические индексы направления

$<mnp>$ – кристаллографические индексы направлений определенного типа

M – масса атома, молекулы, элементарной ячейки; множитель Дебая–Валлера; увеличение

$\boldsymbol{M}$ – вектор суммарного магнитного момента образца

M_i – атомная масса иона

M_{hkl} – множитель повторяемости

$n_д$, $n_ф$ – интенсивность дифрагированного излучения, фона

n_o – число нейтральных атомов

n_e – число электронов

n_i^+ – число однократно ионизованных атомов (ионов)

$\boldsymbol{n}$ – единичный вектор

n, l, m_l – главные, орбитальные и магнитные квантовые числа

N_A – число Авогадро

$\overline{N}$ – среднее число носителей

N_-, N_+ – число ядер на верхнем, нижнем уровнях

N_∞ – число импульсов в отсутствии резонанса

N_0 – число импульсов в максимуме резонанса

$N_ф$ – фоновое число импульсов

$N_p(\theta)$ – вклад от электронов проводимости

$N_g(\theta)$ – вклад от электронов ионного остова

$\boldsymbol{N}$ – нормаль к поверхности образца

O – непрозрачность

p – вероятность; давление; импульс; число атомных слоев;

$P(\boldsymbol{u})$ – функция Паттерсона

$P(2\theta)$ – поляризационный множитель

$P'_{2\theta}$ – мощность рассеяния на единицу длины дифракционной линии

P_{hkl} – полюсная плотность

q – отражательная способность одной атомной плоскости

Q – тепло; удельная отражательная способность кристалла

$[Q]$ – абсолютное значение энергии реакции

eQ – квадрупольный момент ядра

r – радиус; число определяемых параметров

$r_ф$ – радиус сферы фокусировки

$\boldsymbol{r}_l$ – радиус-вектор узла или атома в элементарной ячейке

R – постоянная Ридберга; разрешение; расстояние от кристалла до дифракционной картины; фактор расходимости; электрическое сопротивление

R_p – проективный пробег ионов

R_s – средний пробег электронов

$\boldsymbol{R}(\boldsymbol{u},φ)$ – матрица поворота на угол φ вокруг оси $\boldsymbol{u}$

s – среднеквадратичное отклонение; спиновое число; стандартное отклонение

$s_1(hkl)$, $s_2(hkl)$ – рентгеновские упругие постоянные

$\boldsymbol{s}_0$, $\boldsymbol{s}_1$ – единичные векторы вдоль нормали к фронту волны первичного, рассеянного излучений

s_n – сечение упругого рассеяния

s_{ij} – податливость

S – площадь;

$\boldsymbol{S}$ – вектор рассеяния

$\mathbf{S}$ – матрица коэффициентов податливости

S_v – энтропия образования вакансии

S_{ijkl} – упругие константы податливости

t – время; время облучения, экспозиция

Y - коэффициент распыления материала

Y_m - полный коэффициент распыления

T – температура тела; время

$T_{пл}$ – температура плавления

T_m – абсолютная температура замедлителя

T_1 – время спин-решеточной релаксации.

T_2 – время спин-спиновой релаксации.

u – смещение

u, v, w – индексы направления

$\boldsymbol{u}_{*1}$ – вектор-столбец

$\boldsymbol{U}$ – ориентационная матрица

U – ускоряющее напряжение; разность потенциалов

U_0 – потенциал возбуждения

U_{0K} – потенциал возбуждения K серии

U_o – энергия сублимации

$U(x_1, x_2, x_3)$ – потенциал электрического поля в точке x_1, x_2, x_3

$U(r)$ – радиальная электронная плотность

$υ$ – скорость;

$V_{яч}$, $V^*_{яч}$ – объемы прямой и обратной ячеек

V – объем

$w(E)$ - распределение испускаемых фотонов по энергии

X, Y, Z – оси системы координат

Z – число электронов на молекулу; атомный номер

Γ - ширина линии на полувысоте

$Γ$ – естественная ширина линии

Δ – детерминант якобиана

$Δ_{1/2}$ – слой половинного ослабления

$ΔE$ – квадрупольное расщепление; энергетическая полуширина линии

$Δh_j$ – полуширина главного максимума интерференционной функции

Δλ – полуширина линии в длинах волн

Δφ – разность фаз

$‹Δd/d›$ – средняя относительная деформация

$ΔE/E$ – энергетическое разрешение

$ΔH_д(2θ)$, $ΔH_и(2θ)$ – размытие узлов обратной решетки из-за мелкодисперсности, микродеформаций

$ΔU$ – энергия остаточных напряжений

Δλ/λ – относительное спектральное разрешение

$ΔV^*$ – объем узла обратной решетки

Δρ – угол рассеяния текстуры

α, β, γ – спектральные линии; углы между осями элементарной ячейки

α – параметр дальнего порядка; поляризуемость молекулы; угол поворота электрона; экспериментальный интервал разложения

$\alpha^{\pm}$ – степень ионизации

β – интегральная полуширина физического уширения; полуширина кривой отражения

δ_{ij} – символ Кронекера

γ – гиромагнитное отношение; коэффициент контрастности пленки; лоренц-фактор электрона; угол расходимости излучения

δ – отклонение от единицы показателя преломления для рентгеновских лучей; коэффициент эмиссии истинно вторичных электронов; химический (изомерный) сдвиг

$\delta(x)$ – δ-функция Дирака

ε – диэлектрическая постоянная среды; коэффициент поглощения; относительная деформация; приведенная энергия; эффективность регистрации

$\boldsymbol{\varepsilon}$ – тензор деформации

ε_{kl} – компоненты тензора деформации

$\varepsilon_{\varphi\psi}$ – деформация в направлении, заданном сферическими углами φ и ψ

$\langle\varepsilon_{\varphi\psi}\rangle$ – деформация, усредненная по глубине

ε_N – относительная погрешность

η – показатель преломления; энергетическое разрешение

θ – апертурный угол; коэффициент изотопного разбавления; угол Вульфа–Брэгга; угол скольжения для падающих лучей

θ' – угол скольжения для преломленных лучей

θ_C – угол полного внешнего отражения

θ_D – температура Дебая

λ – длина волны

λ_0 – коротковолновая граница

Λ_+ - длина диффузионного пути

$\boldsymbol{\mu}$ – магнитный момент ядра

μ_e - магнитный момент электрона

μ – коэффициент поглощения; линейный коэффициент ослабления; приведенная масса частиц; электрохимический потенциал

μ_a – атомный коэффициент ослабления

μ_d – константа захвата или удельная скорость захвата позитрона

μ_m – массовый коэффициент ослабления

ν – частота; коэффициент Пуассона

ν_0 – собственная частота колебаний

ξ – волновой вектор; экстинкционная длина

$\xi_н$, ξ_p, ξ_g – экстинкционная длина для нейтронов, рентгеновских лучей, электронов

ρ – интегральный коэффициент отражения; плотность; плотность дислокаций

$\rho(r)$ – электронная плотность

$\rho(\boldsymbol{r})$ – вероятность нахождения электрона; плотность рассеивающей материи

σ –коэффициент эмиссии вторичных электронов; параметр ближнего порядка; постоянная экранирования; сечение взаимодействия; сечение рассеяния квантов; напряжение

$\boldsymbol{\sigma}$ – тензор напряжений

σ_{ij} – компоненты тензора напряжений

$\sigma_э$ – эффективное сечения рассеяния рентгеновских лучей электроном

σ_m – массовый коэффициент рассеяния рентгеновских лучей атомом

σ_0 – максимальное резонансное сечение

$\sigma(E)$ – функция возбуждения ядерной реакции

σ^2 – дисперсия

$\langle\sigma_3\rangle$ – среднее по глубине значение σ_3

τ – время жизни; коэффициент неупругого отражения электронов; постоянная времени; эффективное время жизни

τ_a, τ_m – атомный, массовый коэффициент фотоэлектрического (истинного атомного) поглощения

τ_p, τ_d – время жизни позитронов в бездефектной, дефектной области кристалла

φ – азимутальный угол; работа выхода; работа выхода электрона

φ^+ – работа выхода иона

$\varphi(\boldsymbol{r})$ – распределение электрического потенциала

φ, θ, ψ – эйлеровские углы

χ – кратность единичного заряда

$\chi(k)$ – осциллирующая часть $\chi(E)$

$\chi(\boldsymbol{r})$ – амплитуда рассеянной волны

χ_0 - ядерная магнитная восприимчивость

ψ – расходимость пучка

ψ_0 – угол прецессии

ω – угловая скорость вращения

$\omega_ф$ – вероятность флуоресцентного выхода

Ω – телесный угол захвата

æ – относительная доля резонансных фотонов в спектре гамма-излучения

(+n, –n) –схема двухкристального спектрометра

АИМ – автоионная микроскопия

АРГ – авторадиография

АСТМ – атомно-силовой сканирующий туннельный микроскоп

АЭМ – аналитическая электронная микроскопия

АЭП – автоэлектронный проектор

ВИМС – вторичная ионная масс-спектроскопия

ВСК – вращающаяся система координат

ВЭУ – вторичный электронный умножитель

ДМЭ – дифракция медленных электронов

ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка (структура)

НН – направление нормали к плоскости прокатки

НП – направление прокатки

ОКЭ – обратный комптон-эффект

ОПФ – обратная полюсная фигура

ОЦК – объемно-центрированная кубическая решетка (структура)

ОЭС – оже-электронная спектроскопия

ПН – поперечное направление прокатки

ПЗС-матрица полупроводниковый прибор с зарядовой связью

ППФ – прямая полюсная фигура

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РМА – рентгеновский микроанализ

РОР – резерфордовское обратное рассеяние

РСА – рентгеноспектральный анализ

РФА – рентгеновский фазовый анализ

РФС – рентгеновская флуоресцентная спектроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СИ – синхротронное излучение

СТМ – сканирующий туннельный микроскоп

Ф – множитель Фано

$Ф_i$ – доза облучения ионами

ФРО – функция распределения ориентаций

ФРСА – флуоресцентный рентгеноспектральный анализ

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

Ш(x) – решеточная функция

ЯГР – ядерный гамма-резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

EXAFS – дальняя (протяженная) тонкая структура спектра поглощения

IP – детектор на пластинах с оптической памятью; пластина изображения

IS – изомерный сдвиг

HEED – дифракция быстрых электронов

LEED – дифракция медленных электронов
LRM – метод отношения правдоподобия
RHEED – метод обратно рассеянных электронов
QS – квадрупольное расщепление
TOF – дифрактометр – времяпролетный дифрактометр
VPS – вертикальные щели Соллера
XANES – тонкая структура вблизи края поглощения
FWHM – полуширина линии

Предисловие к тому 3

Том 3 содержит учебный материал по методам исследования структурно-фазового состояния материалов. Учебный материал изложен в главах «Дифракционные методы исследования материалов», «Электронные и ионные методы исследования материалов» и «Ядерно-физические методы исследования материалов». В целом в указанных главах описаны физические основы, аппаратура и применение основных современных методов исследования структурно-фазового состояния веществ: дифракция рентгеновских лучей, медленных и быстрых электронов, нейтронов, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, автоэлектронная и автоионная микроскопия, туннельная сканирующая и атомно-силовая микроскопия, вторичная ионная масс-спектрометрия, ожэ-спектроскопия, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, резерфордовское обратное рассеяние, методы ядерных реакций, ядерный гамма-резонанс и др.

В главе 9 (авт.: доцент В.Н. Яльцев и ст. преподаватель В.И. Скрытный) излагаются основные методы исследования материалов с использованием дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Рассматриваются физика рентгеновских лучей (получение, регистрация, свойства, взаимодействие с веществом), кинематическая теория дифракции, методы рентгеноструктурного анализа, применение дифракционных методов, в частности, электронографии и нейтронографии, в физическом материаловедении.

В главе 10 (авт.: доцент Н.В. Волков) излагаются методы исследования материалов с помощью электронных и ионных пучков. Рассмотрены основы электронной и ионной оптики и регистрация параметров заряженных частиц. По каждому методу исследования состояния и состава материалов, включая автоэлектронную, автоионную, туннельную сканирующую, просвечивающую и растровую электронную микроскопию, ожеспектроскопию, вторичную ионную масс-спектрометрию и рентгеноспектральный анализ, рассмотрены основные физические принципы метода, конструкции приборов и применение метода в физическом материаловедении.

В главе 11 (авт.: профессор В.П. Филиппов) излагаются ядерно-физические методы исследования материалов: ядерный магнитный резонанс, ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра), позитронно-аннигиляционная спектроскопия, активационный анализ и метод аналитической авторадиографии. При описании каждого метода рассмотрены их физические основы, особенности применения, конструкции или схемы проведения анализа, области применения в физическом материаловедении.

В основу учебника положены учебные пособия, изданные авторами: «Рентгеновская дифрактометрия» (А.А. Русаков, Н.А. Соколов,), «Рентгенографическое определение макронапряжений» (М.Г. Исаенкова, Ю.А. Перлович, В.И. Скрытный, В.Н. Яльцев), «Основы рентгенографии металлов» и «Лабораторный практикум по курсу «Рентгенография металлов» (А.А. Русаков, В.Н. Яльцев, В.И. Скрытный), «Прецизионное определение периодов решетки» (А.А. Русаков, В.Н. Яльцев, Н.А. Соколов, В.И. Скрытный), «Синхротронное излучение. Некоторые применения в материаловедении» (А.Н. Артемьев, В.Н. Яльцев), «Ускорители заряженных частиц» (Б.А. Калин, Н.В. Волков, Н.П. Волошин, В.А. Ярцев), «Источники излучений. Ядерные реакторы» (Б.А. Калин, Н.В. Волков, Н.П. Волошин), «Физические методы исследования структуры твердых тел. ч. 1. Методы электронной микроскопии» (Н.В. Волков, Б.А. Калин, М.И. Солонин), «Закономерности прохождения гамма излучения через вещество» (Ю.Ф. Бабикова, В. П. Филиппов), «Изучение процессов упорядочения, распада и расслоения твердых растворов методом мессбауэровской спектроскопии» (В.П. Филиппов).

Каждая глава содержит контрольные вопросы и список литературы, использованной авторами и рекомендуемой студентам для более детального изучения материала. По тексту даны ссылки на более подробное описание проблемы в других главах этого и других томов. Книга снабжена предметным указателем и списком условных обозначений и сокращений в тексте.

Глава 9. ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В главе излагаются основные методы исследования материалов с использованием дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Теория дифракции, показывающая связь картины рассеяния с пространственным расположением атомов, для всех трех видов излучения одинакова, при этом, прежде всего, изучается главный метод – рентгенографический и указывается специфика электронографии и нейтронографии. Рассматривается физика рентгеновских лучей (получение, регистрация, свойства, взаимодействие с веществом), кинематическая теория дифракции, методы рентгеноструктурного анализа, применение дифракционных методов в физическом материаловедении.

9.1. Физика рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи, открытые Вильгельмом Конрадом Рентгеном в 1895 году, также, как и видимый свет, являются электромагнитным излучением, но со значительно более короткой длиной волны. Рентгеновское излучение в области больших длин волн граничит с ультрафиолетовым излучением, а со стороны малых длин волн – с γ-лучами и вторичным космическим излучением.

Длина волны рентгеновских лучей обычно выражается в ангстремах (1 Å = 10^{-10} м = 0,1 нм). Рентгеновские лучи занимают область электромагнитного спектра от 10^{-5} до 10^{2} Å (рис. 9.1). Условно рентгеновское излучение по его проникающей способности можно разделить на сверхмягкое (10 – 100 Å), мягкое (1–10 Å), жесткое (10^{-1}–1 Å) и сверхжесткое (10^{-5}–10^{-1} Å). Проникающая способность излучения растет с уменьшением длины волны, т.е. с увеличением жесткости излучения.

Рентгеновское излучение обладает *дуальной* природой – *волновой* и *корпускулярной*. При рассмотрении волновых свойств излучение характеризуется: одной длиной волны λ (или циклической частотой ν), если оно является монохроматическим, дискретным набором длин волн (линейчатый или характеристический спектр) и интервалом длин волн (непрерывный или *полихроматический* спектр). Термин *монохроматическое излучение*, т.е. излучение с

определенной длиной волны, отражает исторически предпочтительный волновой подход при рассмотрении дуальной природы рентгеновских лучей, тогда как термин *моноэнергетический пучок* чаще используется для описания потока ускоренных частиц (электронов, нейтронов).

При изучении корпускулярных свойств излучение характеризуют энергией квантов (фотонов) $E = h\nu = hc/\lambda$, откуда

$$\lambda = hc/E. \qquad (9.1)$$

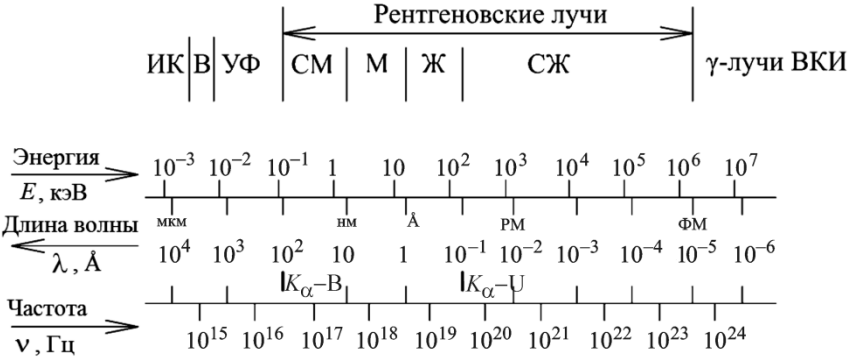


Рис. 9.1. Электромагнитный спектр вблизи диапазона рентгеновских лучей: ИК – инфракрасное излучение; В – видимая область спектра (400 – 700 нм); УФ – ультрафиолетовое излучение; СМ – сверхмягкое, М – мягкое, Ж – жесткое, СЖ – сверхжесткое рентгеновское излучение, ВКИ – вторичное космическое излучение

Учитывая, что постоянная Планка $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с, скорость света $c = 2{,}998 \cdot 10^{8}$ м/с и энергия в один электрон-вольт равна $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж, формулу (9.1) записывают в виде, удобном для вычислений

$$\lambda\,[\text{Å}] = 12{,}398/E\,[\text{кэВ}]. \qquad (9.2)$$

Энергия квантов рентгеновского излучения (0,1–10^6 кэВ) существенно больше энергии фотонов видимого света (~10^{-3} кэВ). Поэтому для рентгеновского излучения наблюдаются эффекты, которые отсутствуют для видимого света.

9.1.1. Волновые и корпускулярные свойства

К волновым свойствам рентгеновского излучения относят:

- прямолинейное распространение со скоростью света;

- прохождение через некоторые вещества;
- преломление на границах раздела сред;
- отражение и рассеяние на препятствиях;
- когерентное рассеяние, интерференцию и дифракцию;
- поляризацию.

К корпускулярным свойствам рентгеновского излучения относят:

- фотоэлектрическое поглощение;
- некогерентное рассеяние;
- ионизирующее действие;
- фотографическое действие;
- сцинтилляционное воздействие;
- ксерографическое действие;
- биологическое действие.

Геометрическая оптика рентгеновских лучей. Рентгеновские лучи распространяются в любой среде со скоростью, близкой к скорости света в вакууме, и поэтому практически при преломлении не отклоняются. Для инфракрасного излучения и видимого света *показатель преломления* стремится к $\varepsilon^{1/2}$ где ε– диэлектрическая постоянная среды. При приближении к рентгеновским лучам показатель преломления стремится к единице со стороны меньших значений (рис. 9.2), т.е. для рентгеновских лучей вакуум оказывается оптически наиболее плотной средой.

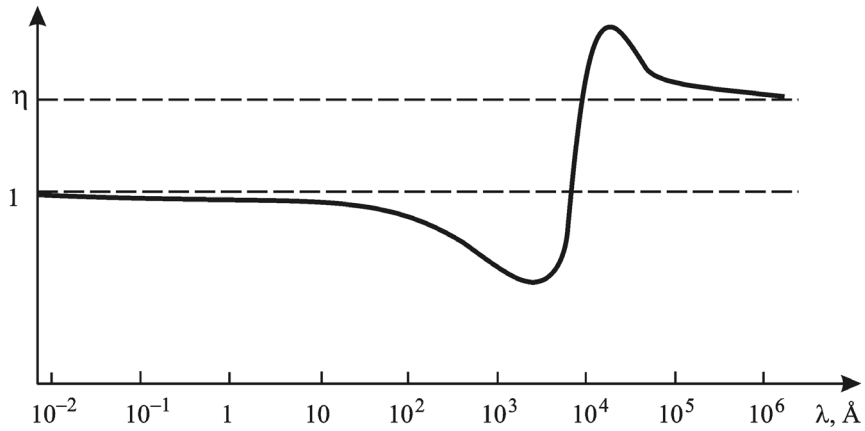


Рис. 9.2. Кривая зависимости показателя преломления среды от длины волны

Показатель преломления η отличается от единицы на малую величину δ и имеет вид

$$\eta = 1 - \delta = 1 - \frac{e^2 N_A}{2\pi m c^2} \frac{Z\rho}{M} \lambda^2, \qquad (9.3)$$

где e и m – заряд и масса электрона; N_A – число Авогадро; Z – число электронов на одну молекулу; M – масса молекулы; ρ – плотность вещества; λ – длина волны. Если длина волны λ выражена в ангстремах, то

$$\delta = 2,72 \cdot 10^{-6} \frac{Z}{M} \rho \lambda^2, \qquad (9.4)$$

а зная, что отношение Z/M близкок½, получаем

$$\delta \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2. \qquad (9.5)$$

Даже для одного из наиболее плотных элементов – платины $\rho = 21$ г/см^3 и длины волны $\lambda = 2$ Å величина δ близка к 10^{-4}, но значительно чаще – к ~ 10^{-5}.

Закон преломления, записанный через углы скольжения для падающих θ и преломленных θ' лучей, имеет вид

$$\eta = \cos\theta / \cos\theta'. \qquad (9.6)$$

Поскольку для рентгеновских лучей $\eta < 1$, то $\theta' < \theta$ (рис. 9.3).

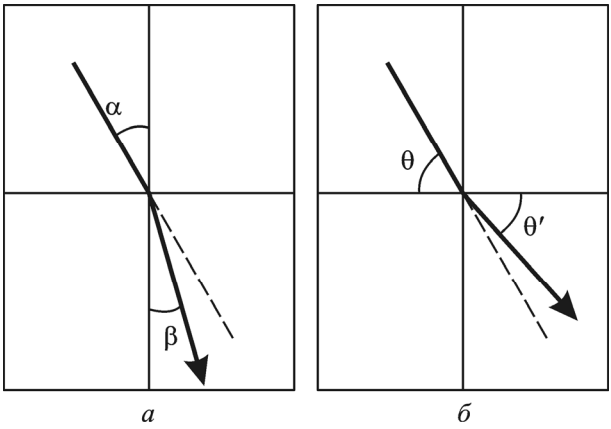


Рис. 9.3. Схема хода лучей при переходе из вакуума в конденсированную среду для монохроматического света (*а*) и рентгеновских лучей (*б*)

Если для видимого света наблюдается *эффект полного внутреннего отражения*, что является основой создания волоконной

оптики, то для рентгеновских лучей – *эффект полного внешнего отражения*. Угол скользящего падения θ_c, ниже которого возникает полное отражение, называют *критическим углом полного внешнего отражения*, который для лучей жесткого рентгеновского диапазона составляет доли градуса, в ультрамягкой области спектра величина θ_c достигает 10–20°.

Зеркальная рентгеновская оптика скользящего падения с использованием скрещенных цилиндрических зеркал или осесимметричных зеркал с поверхностями вращения второго порядка (рис. 9.4) позволила создать зеркальные рентгеновские микроскопы, которые используются для исследования горячей плазмы.

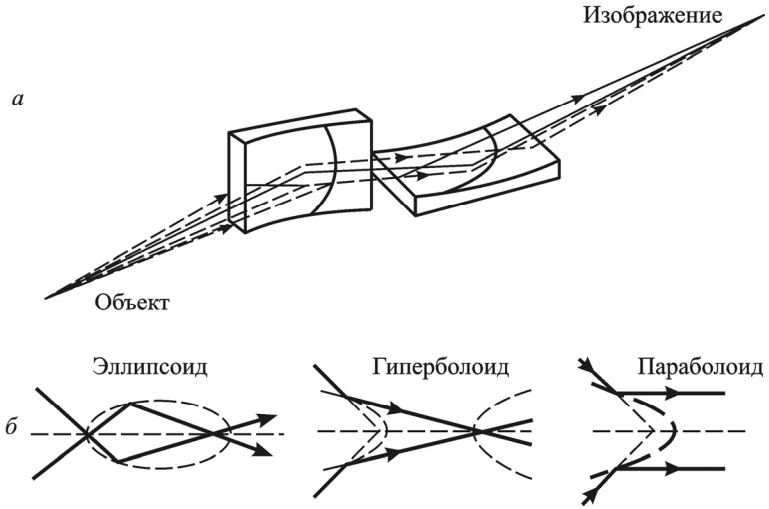


Рис. 9.4. Схемы микроскопа Кирпатрика на основе двух скрещенных цилиндрических зеркал (*а*) и одиночных осесимметричных зеркал (*б*)

Для целей микроструктурного анализа разрабатываются микроскопы сканирующего типа для двух диапазонов волн: 1–5 Å – для исследования металлов и сплавов; 5–50 Å – для исследования биологических объектов. Широкое применение системы скользящего падения нашли в рентгеновских телескопах, с помощью которых получены изображения Солнца и звездного неба в рентгеновских лучах. Открыто и исследовано несколько тысяч космических рентгеновских источников различных классов.

9.1.2. Получение рентгеновских лучей

Спектральный состав рентгеновского излучения зависит от типа источника и условий возбуждения.

Тепловое излучение. Распределение энергии в спектре испускания абсолютно черного тела определяется *законом смещения Вина:*

$$\lambda_m T = 2{,}898 \cdot 10^{-3} \text{ мК}, \qquad (9.7)$$

где λ_m – длина волны, отвечающая максимуму плотности излучения, определяемому температурой тела T.

Если температура тела $T = 3 \cdot 10^7$ К, то длина волны $\lambda_m = 1$ Å, что соответствует рентгеновскому диапазону длин волн. Таким образом, определяя методами рентгеновской спектроскопии длину волны, соответствующую максимуму плотности излучения высокотемпературной плазмы, можно определить температуру плазмы, что является основой *метода рентгеновской диагностики плазмы*.

Синхротронное (**магнитотормозное**) **излучение** образуется при движении по круговой орбите электронов с высокой энергией (несколько гигаэлектронвольт, 1 ГэВ = 10^9 эВ). При этом вектор ускорения перпендикулярен вектору скорости, поэтому такие электроны называются поперечно ускоренными; возникающее излучение наблюдается в виде непрерывного спектра очень высокой интенсивности.

Торможение продольно ускоренных электронов. С использованием термоэлектронной или автоэлектронной эмиссии на катоде получают свободные электроны, которые ускоряются электрическим полем. При торможении электронов в мишени, являющейся анодом, возникает *непрерывный спектр* рентгеновского излучения с наложенным на него *линейчатым спектром*, зависящим от атомного номера анода (*характеристический спектр*). Возбуждение характеристического излучения под действием пучка электронов называется *первичным*.

Торможение продольно ускоренных заряженных частиц. При торможении ускоренных до высоких энергий заряженных частиц (протонов, дейтронов, α-частиц и других ионов) в мишени возникает только характеристический спектр, что удобно при некоторых методах исследования.

Радиоизотопные источники. При облучении материала радиоактивными источниками в нем возникает характеристическое излучение, которое называется *флуоресцентным*. Под действием первичного пучка рентгеновского излучения также образуется флуоресцентное или *вторичное* излучение.

В физическом материаловедении для изучения структуры вещества используют непрерывный и характеристический рентгеновский спектр, а для проведения элементного анализа – характеристическое рентгеновское излучение.

9.1.3. Формула Вульфа–Брэгга

Рентгеновские лучи разлагают в спектр с помощью кристаллов, состоящих из атомов, расположенных в пространстве в определенном периодическом порядке. Под действием электрического поля рентгеновских лучей электроны атомов становятся источниками сферических волн с длиной волны, равной длине волны первичного пучка. Сферические волны, излучаемые отдельными атомами, интерферируют: гасят друг друга в одних направлениях и усиливают в других.

Объяснение рентгеновской дифракционной картины дали независимо друг от друга профессор Московского университета, русский кристаллограф Ю.В. Вульф и англичане отец и сын В.Л. Брэгг и В.Г. Брэгг. Ниже приводится вывод формулы, носящей название *формулы Вульфа–Брэгга*.

При выводе этой формулы рассеяние рентгеновских лучей атомами кристалла рассматривается как своего рода «отражение» от атомных плоскостей, условно проведенных через центры атомов кристалла, которые считают неподвижными, т.е. не участвующими в тепловых колебаниях.

Пусть на кристалл падает параллельный пучок монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны λ под некоторым углом скольжения θ по отношению к плоскости (*hkl*). Лучи параллельного пучка отражаются от атомных плоскостей под одним и тем же углом θ (рис. 9.5).

Разность хода лучей, отраженных от одной и той же атомной плоскости (например, I и II), равна нулю, так как $D = AG - FE = 0$, т.е. эти лучи находятся в одной фазе. Проникая в толщу кристалла,

лучи встречают атомные плоскости под углом θ. Отраженные под тем же углом θ параллельные лучи интерферируют, т.е. усиливают или ослабляют друг друга в зависимости от разности хода между ними. Разность хода для лучей II и III, отраженных от соседних атомных плоскостей (*hkl*) с межплоскостным расстоянием d_{hkl}, равна $D = CB + BC' = 2d_{hkl}\sin\theta$. Та же разность хода сохраняется для лучей III и IV, отраженных от следующей пары плоскостей.

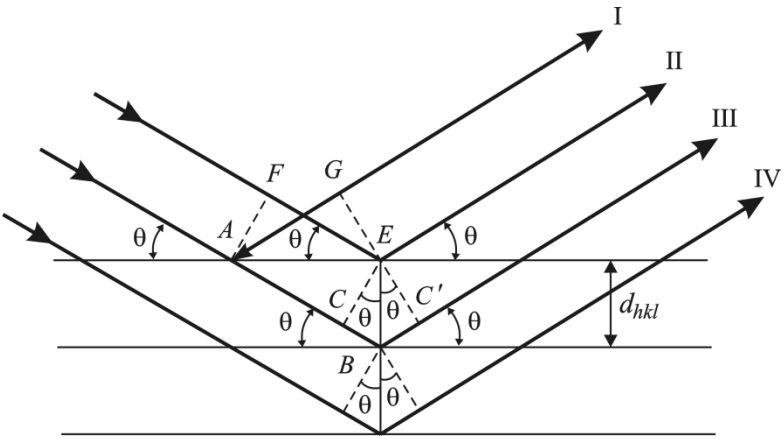


Рис. 9.5. К выводу формулы Вульфа–Брэгга

Условием возникновения интерференционного максимума является равенство разности хода лучей *D* целому числу *n* длин волн λ: $D = n\lambda$. Отсюда получаем формулу Вульфа–Брэгга:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \qquad (9.8)$$

где *n – порядок отражения*.

Из формулы (9.8) следует, что от одной и той же системы плоскостей можно получить отражения нескольких порядков при разных углах θ. Например, при $n = 1$ $\theta_1 = \arcsin(\lambda/2d_{hkl})$, при $n = 2$ $\theta_2 = \arcsin(\lambda/d_{hkl})$. Ход лучей, соответствующих отражениям разного порядка от плоскости (*hkl*), показан на рис. 9.6.

При $\lambda > 2d_{hkl}$ отсутствуют отражения даже первого порядка. Максимальная величина *n* определяется выражением $n < 2d_{hkl}/\lambda$.

Если на кристалл падает пучок, содержащий непрерывный спектр, то под одним и тем же углом отражаются лучи с длинами волн λ, λ/2, λ/3 и т.д.

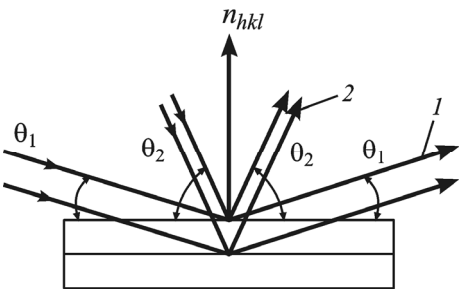


Рис. 9.6. Отражения первого (*1*) и второго (*2*) порядков от плоскости (*hkl*)

Необходимо подчеркнуть, что кристалл отражает рентгеновские лучи только при определенных углах скольжения θ, удовлетворяющих условию (9.8) и названных *брэгговскими* углами, т.е. в отличие от зеркал оптики видимого света кристалл отражает рентгеновские лучи *селективно*, т.е. выборочно.

Другое важное отличие обусловлено тем, что расходимость падающего на кристалл пучка рентгеновских лучей значительно превышает угловой интервал, в котором происходит отражение, и в результате отражается лишь очень небольшая часть падающей энергии. Зеркало же отражает *все* лучи светового пучка, благодаря чему отражается значительная часть световой энергии.

Формула Вульфа–Брэгга, как показали эксперименты, выполняется с достаточно большой точностью, и только при определении межплоскостных расстояний d_{hkl} с погрешностью $\Delta d_{hkl} < 10^{-4}$ Å следует учитывать влияние преломления, приводящего к небольшому изменению углового положения дифракционного максимума.

Найдем поправку на преломление к формуле Вульфа–Брэгга. Пусть пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ падает на атомную плоскость под углом скольжения θ (рис. 9.7).

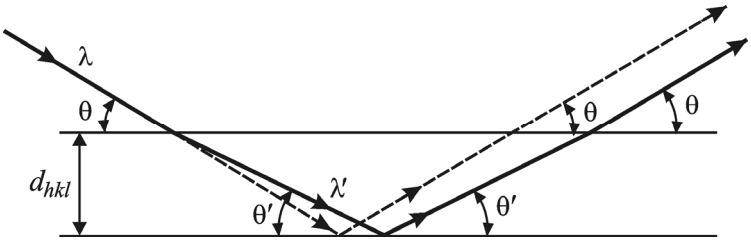


Рис. 9.7. К выводу поправки на преломление в формуле Вульфа–Брэгга

На входе в кристалл луч преломляется, угол скольжения становится равным θ', закон Вульфа–Брэгга записывается как

$$n\lambda' = 2d_{hkl}\sin\theta', \qquad (9.9)$$

а длина волны изменяется в соответствии с *законом Снеллиуса*

$$\eta = 1 - \delta = \lambda/\lambda' = \cos\theta/\cos\theta'. \qquad (9.10)$$

После тригонометрических преобразований формула Вульфа–Брэгга с поправкой на преломление имеет вид

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta[1 - \delta/\sin^2\theta]. \qquad (9.11)$$

Из формулы Вульфа–Брэгга следует, что, измеряя экспериментально угол θ дифракционного максимума, можно определить:

а) межплоскостное расстояние d_{hkl}, если известна длина волны λ, отвечающая дифракционному максимуму;

б) длину волны, отвечающую этому максимуму, при условии, что известно межплоскостное расстояние d_{hkl}.

Таким образом, формулу Вульфа–Брэгга можно использовать только после определения стандартного межплоскостного расстояния, выполненного без применения этой формулы. Такое определение сделано вскоре после открытия дифракции рентгеновских лучей для кристалла каменной соли, используя знание плотности кристалла, его структуры и числа Авогадро.

Стандартное межплоскостное расстояние для каменной соли, а также для кальцита использовали для определения длины волны рентгеновского излучения, на основании чего были составлены таблицы рентгеновских спектральных линий. Для измерения длин волн применяют различного типа спектрометры. Простейшим является *спектрометр Брэгга* с плоским колеблющимся кристаллом (рис. 9.8).

Пучок лучей из фокуса рентгеновской трубки F проходит через систему щелей S_1 и S_2 и падает на кристалл K, вращающийся с угловой скоростью ω вокруг оси, лежащей на его поверхности. При

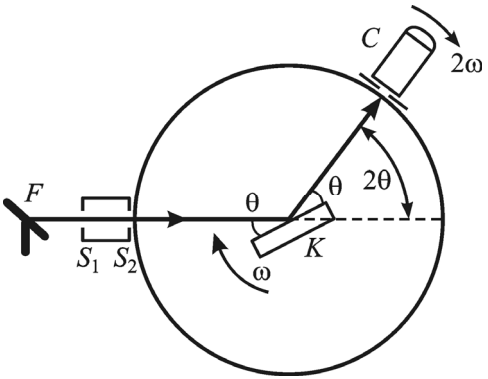


Рис. 9.8. Схема рентгеновского спектрометра Брэгга

вращении кристалла изменяется угол между первичным пучком и поверхностью кристалла, т.е. изменяется брэгговский угол θ. При данном угле поворота кристалла отражается луч с определенной длиной волны λ, спектр регистрируется с помощью детектора *C*, использующего ионизирующее действие рентгеновских лучей. Детектор вращается вокруг той же оси, что и кристалл, с удвоенной угловой скоростью 2ω. Длину волны данной спектральной линии определяют по формуле Вульфа–Брэгга, подставляя в нее измеренные с помощью спектрометра значения угла θ и межплоскостное расстояние d_{hkl}.

Измерение длин волн рентгеновских лучей и определение периодов решетки проводилось на основании рассчитанных косвенным образом стандартных межплоскостных расстояний каменной соли и кальцита. Абсолютные измерения длин волн рентгеновских лучей были проведены только в 1925 г. А. Комптоном, использовавшим для этой цели отражательную дифракционную решетку. В этом опыте пучок рентгеновских лучей направляется на дифракционную решетку под очень малым углом скольжения (≈ 10 угловых минут). Отражение происходит только от гладких участков решетки, на углублениях решетки возникает лишь слабое рассеяние. Малая величина угла полного внешнего отражения приводит к тому, что проекция эффективного периода решетки на направление, перпендикулярное к падающему лучу, становится сравнимым с длиной волны рентгеновского излучения. Отраженные лучи, интерферируя, дают четкую дифракционную картину.

Длины волн рентгеновских лучей, измеренные с помощью дифракционных решеток, оказались на ~ 0,25 % больше, чем определенные с помощью дифракции на кристаллах. Такое расхождение объяснено неправильным определением заряда электрона, значение которого использовалось при нахождении числа Авогадро. Опыт с дифракционными решетками позволил уточнить заряд электрона. Одновременно установлено, что значение стандартного межплоскостного расстояния для каменной соли d = 2,81971 Å при 18° С. Таким образом, все изданные ранее таблицы длин волн рентгеновских лучей и значения периодов кристаллов оказались представленными в несколько отличающихся от абсолютного ангстрема единицах. В 1947 г. ввели так называемый *кристаллографический*

ангстрем – kX (килоикс). Килоикс связан с *абсолютным ангстремом* как

$$1\ \text{kX} = 1{,}0020797\ \text{Å}. \qquad (9.12)$$

Значение переводного множителя в соотношении (9.12) изменялось (в пятом знаке) в течение последних десятилетий, что в основном связано с уточнением эталона метра в длинах спектральной линии ^{86}Kr. При чтении специальной литературы следует учитывать, что все данные, опубликованные до 1947 г., получены в килоиксах, хотя авторы и использовали термин «ангстрем».

Уравнение Вульфа–Брэгга, являясь основой рентгеновского анализа, показывает, как, зная длину волны падающего излучения и измеряя брэгговские углы, рассчитать межплоскостные расстояния в кристалле и затем найти размеры и форму элементарной ячейки кристалла.

Обширные эксперименты, проведенные Брэггами по исследованию кристаллов, положили начало рентгеноструктурному анализу и принесли этим ученым в 1915 г. Нобелевскую премию по физике.

9.1.4. Синхротронное рентгеновское излучение

Синхротронное излучение (СИ) – это магнитотормозное электромагнитное излучение, испускаемое релятивистскими электронами или позитронами, движущимися в сильных магнитных полях. Релятивистские электроны движутся со скоростями υ, близкими к скорости света c ($\upsilon \approx c$).

Источниками СИ в настоящее время являются *накопительные кольца* (накопители), которые представляют собой синхротроны, работающие в постоянном режиме. Сгусток электронов с энергией ~ 400 МэВ вводится по специальному каналу в накопитель и ускоряется до нескольких ГэВ. В некоторых участках накопительного кольца стоят поворотные магниты, в поле которых электронный сгусток перемещается по некоторой дуге, за счет чего возникает поперечное ускорение электронов. Это приводит к вспышке СИ, которое выпускается через выходные окна.

Основные свойства синхротронного излучения:

- непрерывный спектр от инфракрасного ($\lambda \sim 10$ мм) до жесткого рентгеновского излучения ($\lambda \sim 0{,}01$ Å);

- очень высокая интенсивность излучения и яркость источника в сравнении с обычными источниками;
- малая расходимость (0,1 мрад) или высокая коллимация рентгеновского пучка в вертикальной плоскости;
- высокая поляризация излучения;
- хорошо определенная временная структура с импульсами излучения протяженностью ~100 пс (1 пс = 10^{-12} с) и частотой повторения ~1 МГц.

Спектры СИ из поворотных магнитов для различных энергий накопителя показаны на рис. 9.9.

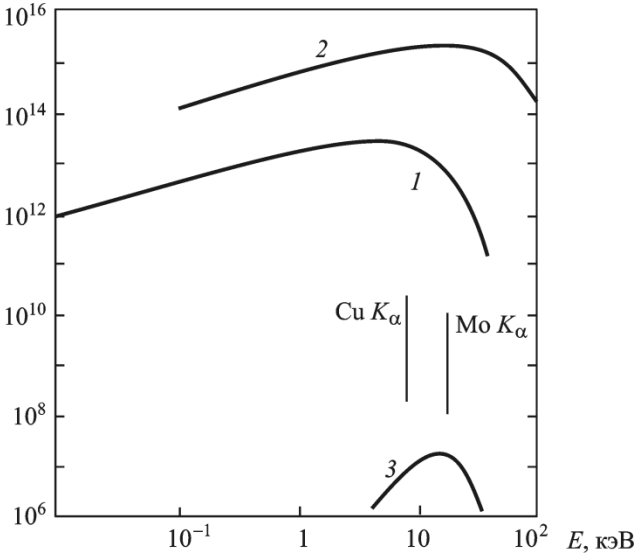


Рис. 9.9. Спектры СИ из поворотных магнитов для различных энергий накопителя: E = 3 ГэВ (*1*), E = 7 ГэВ (*2*). Для сравнения показаны значения яркости рентгеновских характеристических эмиссионных линий CuK_α и MoK_α и усредненный спектр тормозного излучения рентгеновской трубки (*3*)

В качестве меры интенсивности излучения используют *спектральную яркость*(*B*), которая определяется как число фотонов из спектральной полосы 0,1 %, испускаемое в единицу времени в телесный угол 1 мрад^2 единичной плоскостью сечения источника и выражается в единицах [фотон/с/мрад^2/мм^2 (при $\delta\lambda/\lambda$ = 0,1 %)], что

часто записывают в более коротком виде [фотон/с/мрад^2/мм^2/0,1 % λ].

Нерелятивистские электроны ($\upsilon << c$) при движении по круговой орбите испускают фотоны *циклотронного* излучения. Распределение интенсивности циклотронного излучения $I \sim \sin^2\alpha$, где α – угол между вектором ускорения и направлением излучения, графически изображается поверхностью тороида, осью которого является вектор центростремительного ускорения (рис. 9.10,*а*).

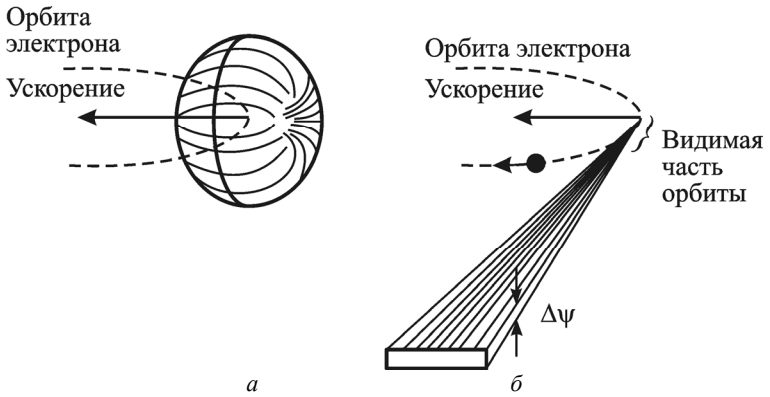


Рис. 9.10. Пространственное распределение фотонного излучения электронов:
а – нерелятивистских электронов $\upsilon << c$ (циклотронное излучение),
б – релятивистских электронов $\upsilon \approx c$ (синхротронное излучение),
Δψ – угол вертикальной расходимости пучка СИ

Синхротронное излучение релятивистских электронов подчиняется законам релятивистской электродинамики, в результате СИ проявляет сильную угловую направленность (явление *автоколлимации* или «*прожекторный эффект*») в вертикальной плоскости (рис. 9.10,*б*). Угол вертикальной расходимости Δψ определяется как

$$\Delta\psi = m_0c^2/E = 1/\gamma = 0{,}5 \text{ МэВ}/E, \qquad (9.13)$$

где m_0 – масса покоя электрона, E – энергия электрона, γ – лоренц-фактор электрона. Для электронов с энергией 2 ГэВ Δψ ~ 50 угловых секунд.

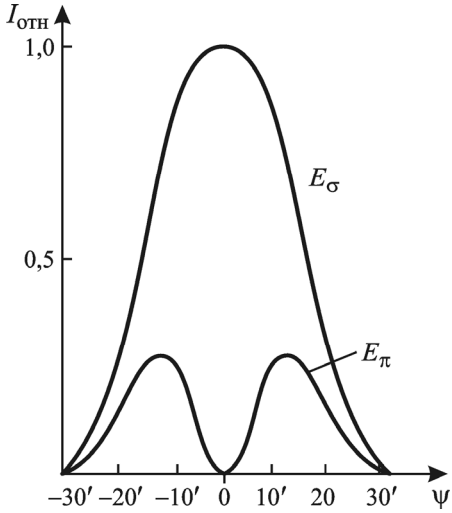


Рис. 9.11. Угловое распределение СИ для компонент излучения с электрическим вектором параллельным E_σ и перпендикулярным E_π плоскости орбиты

Синхротронное излучение из поворотного магнита в плоскости орбиты полностью поляризовано с электрическим вектором $\boldsymbol{E}_\sigma$ в плоскости орбиты и имеет очень высокую степень поляризации вне этой плоскости (рис. 9.11).

При этом 7/8 всей мощности излучения W принадлежит σ-компоненте: $W_\sigma = (7/8)W$. Над плоскостью орбиты наблюдается правая, а ниже плоскости орбиты – левая эллиптическая поляризация СИ с электрическим вектором E_π, перпендикулярным плоскости орбиты.

Ондуляторное излучение. В настоящее время на накопителях используются специальные устройства – виглеры или «змейки» и ондуляторы с целью увеличения плотности излучения, смещения в нужную область длин волн, получения когерентного и монохроматического излучения.

Виглером называется устройство, создающее периодическое знакопеременное магнитное поле на прямолинейном участке орбиты в накопителе, причем угол поворота электронов α на полупериоде значительно превышает угол расходимости излучения γ^{-1}, т.е. $\alpha\gamma >> 1$. Виглер увеличивает яркость излучения, испускаемого одним электроном примерно в $2N$ раз, где N – число осцилляций электронного сгустка.

Ондулятор – это «змейка», для которой отклонение электронного сгустка от оси устройства меньше и выполнено условие $\alpha\gamma < 1$. Яркость излучения в ондуляторе в N^2 раз выше, хотя электроны в нем излучают в основном фотоны дискретных энергий (спектр энергий имеет многопиковый характер).

Для исследования с помощью рентгеновских лучей объемов веществ с размерами порядка нескольких нанометров требуются сверхяркие микропучки, а для изучения структурных превращений в реальном времени протекания химических реакций желательно иметь длительность импульсов порядка 100 фс (1 фс = 10^{-15} с), что не обеспечивают накопительные кольца. В качестве альтернативы накопительным кольцам в последнее десятилетие предложены новые источники рентгеновского излучения: рентгеновские лазеры на свободных электронах, линейные ускорители с ондуляторами или виглерами, комптоновские источники импульсного рентгеновского излучения.

Рентгеновские лазеры на свободных электронах обладают огромной яркостью, их излучение отличается высокой монохроматичностью, настраиваемостью по длине волны и когерентностью подобно излучению оптических лазеров, а также чрезвычайно малой длительностью импульсов (вплоть до $10^{-14} – 10^{-15}$ с).

Рентгеновский источник СИ *на базе линейного ускорителя с ондулятором* по таким параметрам, как спектральная яркость и длительность импульсов излучения, в тысячу раз превосходит характеристики лучших источников синхротронного излучения на накопительных кольцах.

Комптоновский источник импульсного рентгеновского излучения основан на *обратном комптон-эффекте* (ОКЭ), в результате которого энергия релятивистского электрона передается фотону, и энергия томсоновского рассеянного кванта возрастает вплоть до энергии, сравнимой с энергией электронов. Большинство высокоэнергетичных фотонов, возникающих в процессе ОКЭ, оказываются летящими в направлении импульса первичного электрона и наблюдаются в узком конусе с раствором $1/\gamma$ около направления импульса первичных электронов. Так, при обратном комптоновском рассеянии излучения импульсного газового CO_2 лазера с длиной волны $\lambda = 10{,}6$ мкм на релятивистских электронах из линейного ускорителя с энергией 60 МэВ ($\gamma = 120$) образуются рентгеновские кванты в спектральной полосе от 5 до ~7 кэВ с острым максимумом при 6,5 кэВ (или $\lambda = 1{,}8$ Å).

В настоящее время в мире ведется целый ряд разработок по созданию компактных комптоновских источников мощного импульсного рентгеновского излучения для использования в медицинской

диагностике (коронарная ангиография – рентгенография сосудов сердца в динамике). Фемтосекундные источники квазимонохроматических рентгеновских лучей с настраиваемым спектром весьма интересны для исследования динамики структурных превращений в твердых телах.

9.1.5. Непрерывный рентгеновский спектр (тормозное рентгеновское излучение)

Главным источником рентгеновских лучей до сих пор остается рентгеновская трубка. Рентгеновская трубка представляет собой электровакуумный диод (вакуум от 10^{-4} Па и глубже) с катодом и анодом, между которыми создается разность потенциалов в несколько киловольт (подробнее о рентгеновских трубках см. п. 9.3.1).

Рентгеновские лучи распространяются от фокусного пятна рентгеновской трубки. Интенсивность непрерывного спектра зависит от ряда факторов: напряжения на рентгеновской трубке; анодного тока; атомного номера материала анода и угла φ, образуемого рентгеновским лучом с пучком бомбардирующих анод электронов.

Распределение интенсивности в непрерывном спектре в зависимости от напряжения на рентгеновской трубке. На рис. 9.12 приведены кривые распределения интенсивности непрерывного спектра по длинам волн и частотам.

Характерным для всех этих кривых является наличие коротковолновой границы λ_0. Все кривые имеют максимум при некоторых значениях λ_m, причем $\lambda_m \approx (3/2)\lambda_0$. Затем интенсивность медленно спадает, не достигая оси абсцисс. При повышении напряжения коротковолновая граница λ_0 сдвигается в сторону более коротких длин волн, точно также сдвигается и λ_m.

Сложная форма кривой зависимости $I_\lambda = f(\lambda)$ при постоянном напряжении описывается *формулой Крамерса*:

$$I_\lambda \sim Z[\lambda/\lambda_0 - 1]/\lambda^2. \qquad (9.14)$$

Энергия, приобретаемая электроном под действием ускоряющего напряжения U, равна eU, так что соотношение (8.2) записывается как

$$\lambda_0\ [\text{Å}] = 12{,}398/U\ [\text{кВ}]. \qquad (9.15)$$

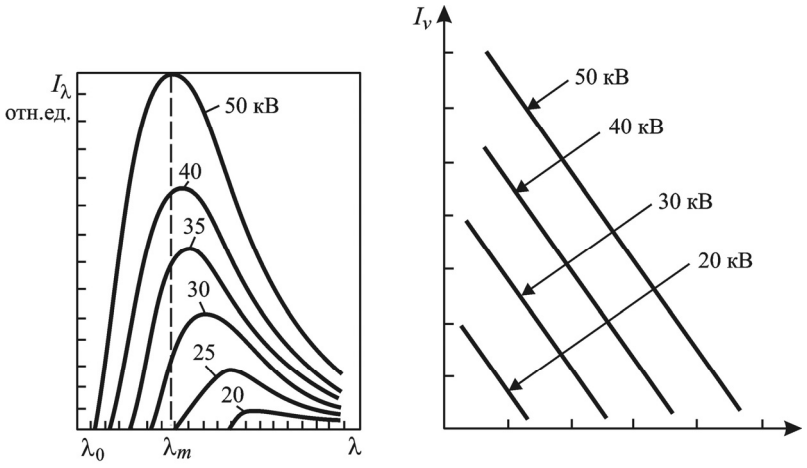


Рис. 9.12. Распределения интенсивности в непрерывном спектре по длинам волн I_λ (*а*) и по частотам I_ν (*б*) при различных значениях напряжения на рентгеновской трубке

Для напряжений от 25 до 300 кВ и материалов анода с атомными номерами от 6 до 78 найдено, что $\lambda_0 U = \text{const}$. Интенсивность, отвечающая максимуму на кривой непрерывного спектра, пропорциональна U^3.

Полная энергия непрерывного спектра определяется площадью, охватываемой кривой распределения интенсивности по длинам волн. В случае постоянного напряжения энергия непрерывного спектра определяется выражением

$$W = \int_\lambda I_\lambda d\lambda = k_1 U^2, \qquad (9.16)$$

где I_λ – плотность интенсивности (интенсивность, отнесенная к определенной длине волны), k_1 – постоянная.

Зависимость от силы тока. При увеличении тока, протекающего через рентгеновскую трубку, увеличивается число электронов, тормозящихся на аноде; следовательно, увеличивается интенсивность излучения трубки. Кривые распределения интенсивности в непрерывном спектре при постоянном напряжении и различной силе тока приведены на рис. 9.13,*а*, на котором видно, что коротковолновая граница и длина волны, отвечающая максимуму интен-

сивности, не зависят от тока через трубку, а интенсивность, отвечающая каждой длине волны, пропорциональна силе тока.

Полная энергия непрерывного спектра оказывается пропорциональной силе тока:

$$W \sim i. \tag{9.17}$$

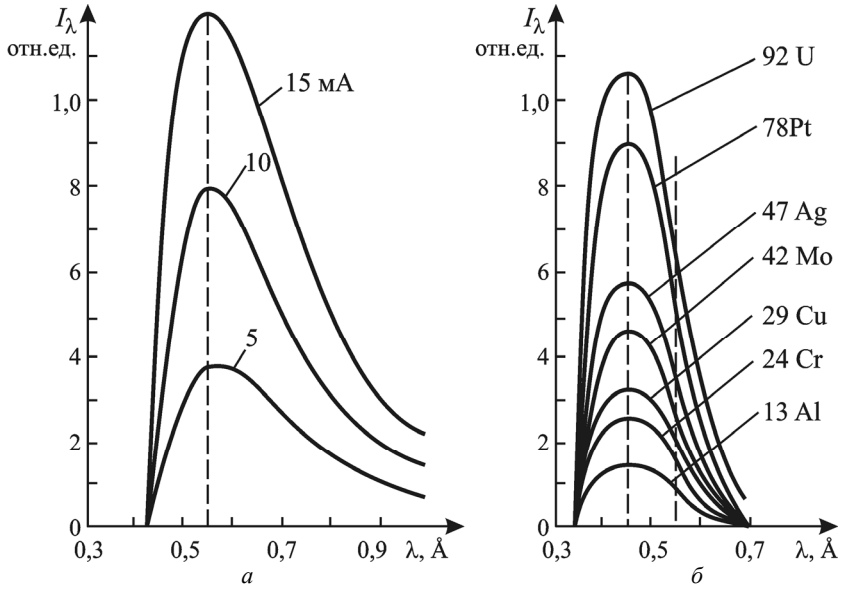


Рис. 9.13. Распределения интенсивности I_λ в непрерывном спектре:
а – при различных значениях тока через рентгеновскую трубку;
б – для различных анодов рентгеновской трубки

Влияние материала анода. Интенсивность, отвечающая определенной длине волны, растет пропорционально атомному номеру материала анода (рис. 9.13,*б*). Сравнение кривых распределения интенсивности в непрерывном спектре, полученных при постоянных токе и напряжении на рентгеновской трубке, показывает, что эти кривые по форме одинаковы, минимальная длина волны для всех кривых одна и та же. Полная энергия непрерывного спектра пропорциональна атомному номеру материала анода Z:

$$W \sim Z. \tag{9.18}$$

Полная мощность излучения непрерывного спектра. На основании изложенных выше зависимостей полную мощность излу-

чения непрерывного рентгеновского спектра $W_р$ можно записать в следующем виде:

$$W_р \sim iU^2Z. \tag{9.19}$$

Поскольку подведенная к рентгеновской трубке электрическая мощность $W_э = iU$, то коэффициент полезного действия возбуждения непрерывного спектра к равен

$$к = W_р/W_э = kiU^2Z/(iU) = kiU, \tag{9.20}$$

где $k = (0{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-6}$. Для трубокс вольфрамовым анодом при $U = 48$ кВ к = 0,12 %; при $U = 96$ кВ к = 0,27 %; при $U = 0{,}9$ МВ к = 3 %; при $U = 20$ МВ к = 65 %.

Чрезвычайно малые значения коэффициента полезного действия возбуждения непрерывного спектра объясняются тем, что бóльшая часть электронов постепенно растрачивает свою энергию при взаимодействии с атомами вещества анода (на их ионизацию и повышение температуры анода). Очень малая часть электронов тормозится почти мгновенно, в результате чего возникает непрерывный спектр рентгеновского излучения. При увеличении энергии электронов сильно возрастает вероятность их торможения с возникновением излучения.

Пространственное распределение непрерывного спектра. Рентгеновское тормозное излучение обладает пространственной асимметрией, и максимум интенсивности направлен вперед по направлению пучка тормозящихся электронов. Эта направленность возрастает с ростом ускоряющего напряжения (рис. 9.14).

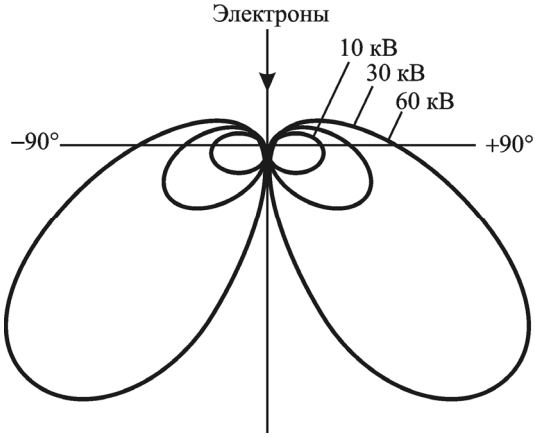


Рис. 9.14. Изменение пространственного распределения непрерывного спектра для массивного анода при увеличении напряжения на рентгеновской трубке

В связи с этим трубки для рентгеновской дефектоскопии, где используется непрерывный спектр излучения, имеют наклон плоскости анода к оси трубки (19–45°). В трубках на сверхвысокие напряжения (0,5–2 МВ) пучок рентгеновских лучей выпускается вперед через зеркало анода вдоль оси трубки. Такой анод называется *прострельным*.

Теория непрерывного спектра до настоящего времени частично основывается на представлениях классической электродинамики, частично – на квантовых представлениях, которые не исключают, а взаимно дополняют друг друга.

По классической теории непрерывный спектр возникает при торможении отдельного электрона. Увеличение числа электронов не изменяет закона распределения интенсивности в непрерывном спектре, а лишь увеличивает интенсивность всех компонент непрерывного спектра.

С точки зрения квантовой теории, непрерывный спектр состоит из излучения множества тормозящихся электронов, каждый из которых излучает в процессе торможения несколько квантов. Этот спектр ограничен минимальной длиной волны λ_0, когда энергия eU, приобретаемая электроном под действием ускоряющего напряжения U, полностью преобразуется в один рентгеновский квант. Поскольку электрический вектор E рентгеновского излучения параллелен вектору ускорения электрона, то вблизи коротковолновой границы непрерывный спектр оказывается *поляризованным*.

С возрастанием массы бомбардирующей частицы интенсивность тормозного излучения быстро падает. Если рентгеновское излучение возбуждается протонами с энергией около 1 МэВ, то интенсивность непрерывного спектра на несколько порядков меньше, чем при возбуждении электронами.

9.1.6. Характеристический рентгеновский спектр

При определенных значениях напряжения на рентгеновской трубке на непрерывный спектр накладывается спектр, состоящий из отдельных линий, каждой из которых соответствует определенная длина волны, определяемая только природой вещества анода. Это – *характеристический рентгеновский спектр* атомов, состав-

ляющих материал анода; он обусловлен электронными переходами в атомах.

Спектр характеристического излучения состоит из нескольких групп или *серий линий*. Для тяжелых элементов найдены серии *K*, *L*, *M* и *N*. Каждая из них состоит из определенного числа линий, причем серия *K* является наиболее коротковолновой, а серия *N* – наиболее длинноволновой. Например, для вольфрама обнаружены серии *K*, *L*, *M*, причем линии *K*-серии имеют длины волн 0,176 – 0,213 Å, линии *L*-серии 1,025 – 1,675 Å и *M*-серии 6,066 – 6,973 Å.

На рис. 9.15 приведен спектр характеристического излучения рентгеновской трубки с анодом из вольфрама при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Каждая серия возникает только тогда, когда ускоряющее напряжение на рентгеновской трубке превышает определенное критическое значение U_0, которое называется *потенциалом возбуждения* серии. Величина потенциала возбуждения серии U_0 (в кВ) связана с длиной волны соответствующего *скачка поглощения*, например для *K*-серии

$$U_{0K} \approx 12{,}40/\lambda_K, \qquad (9.21)$$

где λ_K – длина волны *K*-скачка поглощения (в Å).

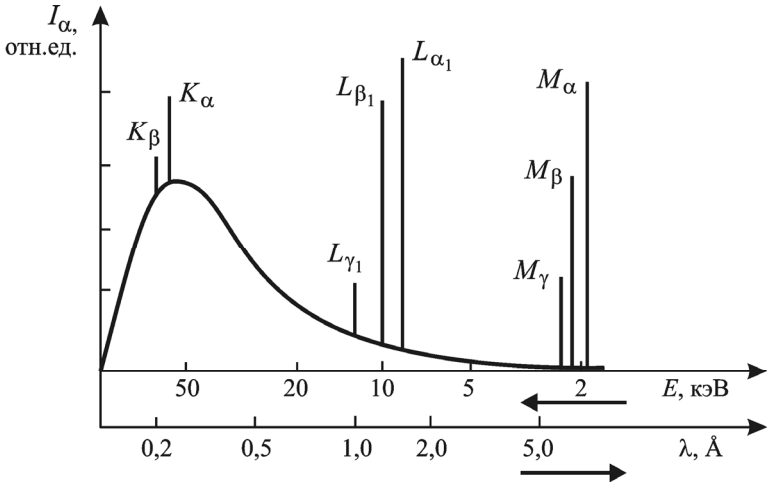


Рис. 9.15. Распределение интенсивности I_λ от вольфрамового анода рентгеновской трубки при 100 кВ

Когда напряжение на рентгеновской трубке равно или превышает потенциал возбуждения *K*-серии, то одновременно появляются все линии *K*-серии. В отличие от этого, линии серий *L*, *M* и *N* появляются не одновременно, а при разных напряжениях U_0. Например, линии *L*-серии возбуждаются последовательно при трех разных значениях потенциала – $U_{0L_{\text{I}}}, U_{0L_{\text{II}}}, U_{0L_{\text{III}}}$, линии *M*-серии – при пяти, а линии *N*-серии – при семи разных критических напряжениях потенциала.

Потенциалы возбуждения серий располагаются в следующем порядке:

$$U_{0K} > U_{0L} > U_{0M} > U_{0N}.$$

Например, для вольфрама $U_{0K} = 69{,}3$ кВ, $U_{0L_{\text{I}}} = 12{,}1$ кВ, $U_{0M_{\text{I}}} = 2{,}81$ кВ. Потенциал возбуждения данной серии растет с увеличением атомного номера материала анода.

В табл. 9.1 приведены потенциалы возбуждения U_K и атомные номера *Z* некоторых элементов.

Спектры характеристического излучения различных элементов одинаковы по своему строению. В практике рентгеноструктурного анализа наиболее часто используется *K*-серия, состоящая из четырех линий: α_1, α_2, β_1, β_2. Длины волн этих линий располагаются в последовательности $\lambda_{\beta_2} < \lambda_{\beta_1} < \lambda_{\alpha_1} < \lambda_{\alpha_2}$. Отношение интенсивностей этих линий для всех элементов примерно одинаково и приблизительно равно $I_{\beta_2} : I_{\beta_1} : I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} = 2 : 20 : 100 : 50$.

Таблица 9.1

Зависимость потенциала возбуждения *K*-серии от атомного номера элемента

Элемент	Al	Cr	Fe	Cu	Mo	W	U
Атомный номер, *Z*	13	24	26	29	42	74	92
Потенциал возбуждения U_K, кВ	1,55	5,98	7,10	8,86	20,0	69,3	115

Характеристическое излучение по своей природе неполяризовано.

Справочные сведения о длинах волн спектральных линий рентгеновского излучения при работе с наиболее часто встречающимися анодами рентгеновских трубок приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2

Длины волн линий характеристического излучения *K*-серии рентгеновских трубок

Z	Материал анода	Длина волны характеристических эмиссионных линий *K*-серии, Å		
		K_{α_1}	K_{α_2}	K_{β_1}
24	Cr	2,28976	2,29366	2,08492
26	Fe	1,93609	1,94003	1,75665
27	Co	1,78901	1,79289	1,62083
28	Ni	1,65795	1,66179	1,50017
29	Cu	1,54060	1,54443	1,39225
42	Mo	0,709294	0,713606	0,632304
47	Ag	0,559421	0,563812	0,497081
74	W	0,209015	0,213833	0,184378

Интенсивность характеристического спектра возрастает с увеличением напряжения U на рентгеновской трубке и силы тока i, проходящего через нее. Экспериментально установлено, что интенсивность данной спектральной линии определяется соотношением

$$I = ki\,(U - U_0)^n, \tag{9.22}$$

где U_0 – потенциал возбуждения серии; $n = 1{,}5$ для *K*-серии и $n = 2$ для *L*-серии, k – коэффициент пропорциональности.

С увеличением напряжения на рентгеновской трубке одновременно с ростом интенсивности характеристического спектра растет фон непрерывного спектра. Поэтому в рентгеноструктурном анализе во избежание сильного фона на рентгенограммах применяют рабочее напряжение, не превышающее $(3{,}5 - 4{,}0)U_0$.

Оптимальное отношение Q интенсивности $I_\text{х}$ характеристического излучения *K*-серии к интенсивности $I_\text{н}$ непрерывного спектра для приложенного высокого напряжения U получим, приравняв нулю первую производную Q по U. Так как

$$Q = I_\text{х}/I_\text{н} = ki(U - U_K)^{1,5}/iU^2Z, \tag{9.23}$$

где U_K – потенциал возбуждения *K*-серии, то

$$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}U = k[(U - U_K)^{0,5}\,1{,}5U^2 - 2U(U - U_K)^{1,5}]/iU^4Z = 0.$$

Откуда оптимальное рабочее напряжение $U_\text{опт} = 4U_K$.

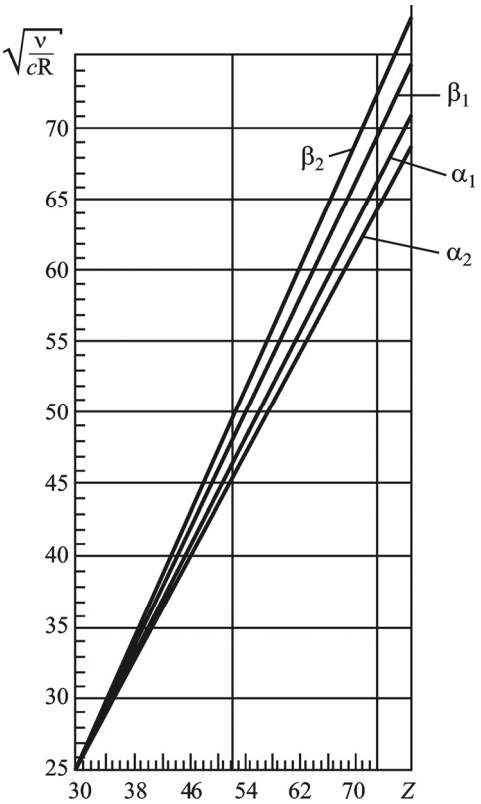


Рис. 9.16. График, иллюстрирующий закон Мозли

Закон Мозли. С увеличением атомного номера элемента спектры характеристического излучения смещаются в сторону коротких длин волн. Эта зависимость частот от атомного номера установлена Г. Мозли в 1913 г. Графическое изображение закона Мозли приведено на рис. 9.16.

По оси ординат отложен корень квадратный из частоты (ν), деленной на произведение постоянной Ридберга (R = = 109737,318 см$^{-1}$), умноженой на скорость света *c*. Указанная зависимость для *K*- и *L*-серий изображается кривыми, очень близкими к прямым линиям. В аналитической форме закон Мозли записывается следующим образом:

$$\sqrt{\nu/(cR)} = \sqrt{k/R} = A(Z - \sigma), \qquad (9.24)$$

где σ – постоянная экранирования; $A = [(1/n^2) - (1/m^2)]^{1/2}$; *n*, *m*– целые числа, для *K*-серии *n* = 1, для *L*-серии *n* = 2. Постоянная экранирования имеет различные значения для линий разных серий: σ ≈ 1,13 для линий *K*-серии и σ ≈ 7,9 для линий *L*-серии.

Непосредственно из закона Мозли (9.24), следует, что по длинам волн характеристических спектров определяется атомный номер элемента, что является основой *рентгеноспектрального анализа*. Исследование рентгеновских спектров позволило открыть химические элементы Hf (*Z* = 72) и Re (*Z* = 75) и уточнить положение

некоторых элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Как видно из формулы 9.24, энергия квантов характеристического спектра $E \sim Z^2$, так что различие по энергиям у соседних элементов в Периодической системе, т.е. $\frac{\Delta E}{\Delta Z}\Big|_{\Delta Z=1} \sim Z$, возрастает с увеличением атомного номера. Таким образом, рентгеноспектральный анализ *с дисперсией по энергиям* позволяет лучше различать соседние элементы с большими атомными номерами. С другой стороны, длины волн линий характеристического спектра $\lambda \sim Z^{-2}$, так что $\frac{\Delta \lambda}{\Delta Z}\Big|_{\Delta Z=1} \sim Z^{-3}$, и рентгеноспектральный анализ *с дисперсией по длинам волн* позволяет лучше различать соседние элементы с малыми атомными номерами.

Правила отбора и диаграмма переходов. Возникновение рентгеновского характеристического излучения объясняется на основе квантовой теории строения электронной оболочки атома.

Характеристическое излучение появляется тогда, когда на внутренних оболочках атома возникают вакансии. При образовании вакансии атом переходит в возбужденное состояние, в котором находится в течение 10^{-13}–10^{-15} с. Возвращение в исходное невозбужденное состояние осуществляется путем заполнения этой вакансии более удаленным от ядра электроном. При этом возможны переходы двух типов: *радиационный* с испусканием фотона характеристического излучения и *безрадиационный* с вылетом из атома еще одного электрона – *оже-электрона*. В первом случае избыток энергии выделяется в виде фотона рентгеновского излучения с энергией, равной разности энергий электронов на внешнем уровне и на вакантном. Так, если имеется вакансия на *K*-уровне, то возможны переходы электронов и излучение квантов, отвечающих *K*-серии, при вакансии на *L*-уровне – *L*-серии.

Возможные переходы для основных линий характеристического спектра определяются *дипольным* правилом отбора (следствие закона сохранения полного момента импульса для системы микрочастиц):

$$|\Delta n| \neq 0,\ |\Delta l| = 1,\quad |\Delta j| = 0,\ 1, \tag{9.25}$$

где n – главное квантовое число (n = 1, 2, 3,…), l – орбитальное квантовое число (l = 0, 1, 2, …, n – 1), $j = |l + s|$ – сумма орбитального и спинового чисел ($s = \pm ½$).

Схема энергетических уровней атома и разрешенных по этому правилу переходов приведена на рис.9.17.

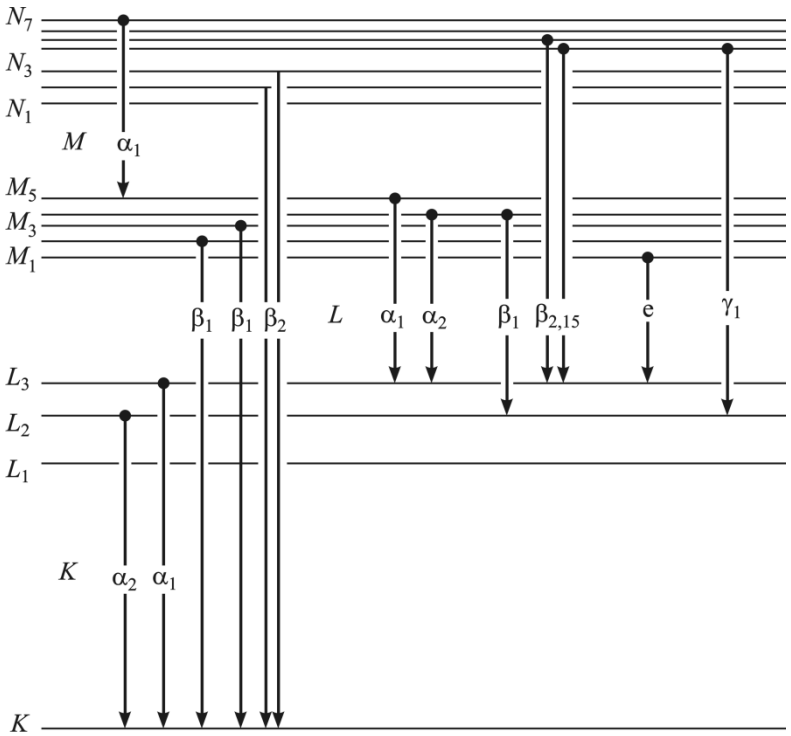


Рис. 9.17. Схема переходов, дающих наиболее интенсивные линии характеристического рентгеновского излучения

Например, для K-серии возможен переход $L_3 \rightarrow K$, при этом возникает линия K_{α_1}. Энергия соответствующего кванта $E(K_{\alpha_1})$ равна

$$E(K_{\alpha_1}) = E_{L_3} - E_K, \qquad (9.26)$$

где E_{L_3} и E_K – энергии уровней L_3, и K соответственно.

При переходах $M_2 \rightarrow K$ и $M_3 \rightarrow K$ возникает неразделяемый в спектральных приборах дублет $\beta_{1,3}$, обозначаемый как β_1, а при переходах $N_2 \rightarrow K$ и $N_3 \rightarrow K$– линия β_2.

В характеристическом спектре присутствуют очень слабые линии, разрешенные *квадрупольным* правилом отбора:

$$|\Delta n| \neq 0,\ |\Delta l| = 0, 2,\ |\Delta j| = 0, 1, 2. \qquad (9.27)$$

Такому правилу отвечают, например, линии K_{β_4} (переход $N_{4,5} \rightarrow K$) и K_{β_5} (переход $M_{4,5} \rightarrow K$).

Для некоторых тяжелых элементов обнаружены в спектре также так называемые «магнитные дипольные линии». Все рассмотренные линии называются «*диаграммными*» линиями в отличие от ряда очень слабых линий, называемых «*недиаграммными*» (или «сателлитными»), возникновение которых связывают с многократной ионизацией атома.

Относительная интенсивность линий внутри каждой серии зависит от относительной вероятности соответствующих электронных переходов. Для линий *K*-спектра отношение относительной интенсивности, как уже отмечалось, составляет

$$I_{K_{\alpha_1}} : I_{K_{\alpha_2}} : I_{K_{\beta_1}} : I_{K_{\beta_2}} = 100 : 50 : 20 : 5, \qquad (9.28)$$

для линий *L*-спектра

$$I_{L_{\alpha_1}} : I_{L_{\beta_1}} : I_{L_{\beta_2}} = 100 : 75 : 30,$$

для линий *M*-спектра

$$I_{M_{\alpha_1}} : I_{M_{\alpha_2}} : I_{M_{\beta_1}} = 100 : 100 : 50.$$

Распределение интенсивности спектральной линии описывается дельтообразной функцией, важной характеристикой которой является *полуширина* – ширина на половине высоты максимума (в английской литературefull width of half maximum– FWHM). Полуширина $\Delta\lambda$ рентгеновских спектральных линий *K*- и *L*-серий уменьшается с ростом атомного номера *Z*, тогда как *энергетическая полуширина* ΔE увеличивается (табл. 9.3).

Таблица 9.3

Полуширины линий характеристического спектра

Элемент	Полуширина в длинах волн $\Delta\lambda$, Å	Энергетическая полуширина ΔE, эВ
Cu ($Z = 29$)	$0{,}58 \cdot 10^{-3}$	3,0
Mo ($Z = 42$)	$0{,}32 \cdot 10^{-3}$	6,3
W ($Z = 74$)	$0{,}15 \cdot 10^{-3}$	45
U ($Z = 92$)	$0{,}13 \cdot 10^{-3}$	104

Полуширина энергетического распределения рентгеновских спектральных линий ΔE подчиняется соотношению неопределенности $\Delta E\tau \simeq \hbar$, где $\hbar$ – постоянная Планка, τ – эффективное время жизни атома в возбужденном состоянии, которое для рентгеновских линий равно 10^{-14}–10^{-16} с. Энергетическая полуширина рентгеновских линий L-спектра на порядок величины меньше полуширины линий K-серии.

Теоретическая форма спектральной линии является симметричной относительно максимума интенсивности. Однако в ряде случаев форма линии оказывается несимметричной. Асимметрию линий принято характеризовать *индексом асимметрии*, являющимся отношением длинноволнового отрезка ширины линии к коротковолновому отрезку. Для Cu индексы асимметрии линий K_{α_1} и K_{α_2} равны 1,2 и 1,3 соответственно, а для Cr – 1,4 и 1,0.

Оже-эффект. Переход атома в невозбужденное состояние осуществляется также безрадиационным путем с испусканием оже-электрона, а не рентгеновского кванта. Оже-эффект связан с рядом внутренних переходов, приводящих к эмиссии электрона и ионизации атома. Это явление носит название *внутренней конверсии* или *автоионизации*.

Серия спектров оже-электронов определяется типом первичных вакансий. Например, если возбуждена K-оболочка, то оже-эффект состоит в переходе электрона с L-уровня на K и последующего испускания оже-электрона с M-уровня. Такие переходы обозначают KLM.

На рис.9.18 приведена зависимость вероятности флуоресцентного выхода p_ϕ от атомного номера Z, из которой следует, что вероятность выхода оже-электронов для элементов с $Z < 30$ выше вероятности излучательных переходов.

Энергия оже-электрона для перехода *KLM* равна

$$E_a = E_K - E_L - E_M, \quad (9.29)$$

где E_K, E_L, E_M – энергии уровней *K*, *L*, *M* соответственно.

Таким образом, альтернативным процессом по отношению к испусканию рентгеновских квантов характеристического излучения является выход оже-электронов. Однако при переходах типа L_3L_2M выход квантов рентгеновского характеристического излучения запрещен правилами отбора, но возникают оже-электроны Костера–Кронига.

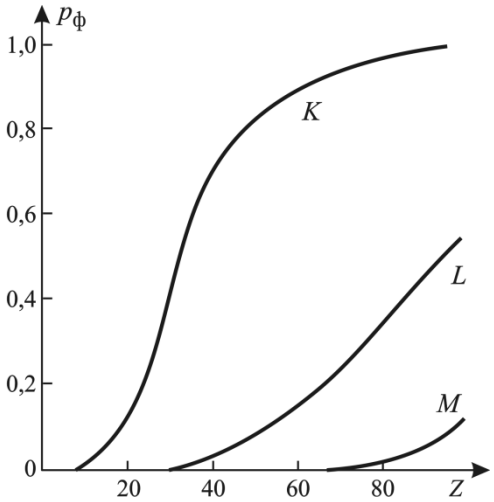


Рис. 9.18. Зависимость вероятности флуоресцентного выхода $\omega_ф$ от атомного номера *Z*

Способы возбуждения характеристического излучения.

Первичное возбуждение характеристического рентгеновского излучения происходит под действием ускоренного пучка электронов. *Вторичное возбуждение* осуществляется рентгеновскими квантами с появлением *флуоресцентного* рентгеновского излучения. Непрерывный спектр не образуется при вторичном возбуждении, так как при облучении вещества рентгеновскими квантами фотоны не испытывают дискретной потери энергии.

При первичном возбуждении рентгеновские спектры с увеличивающимся потенциалом возбуждения зарождаются в последовательно уменьшающихся толщинах. При вторичном возбуждении характеристическим излучением все спектры возникают по всей глубине, тогда как при возбуждении непрерывным спектром рентгеновские спектры с увеличивающимся потенциалом возбуждения зарождаются в последовательно более глубоких слоях, поскольку вглубь образца проникают более жесткие компоненты непрерывного спектра (рис. 9.19).

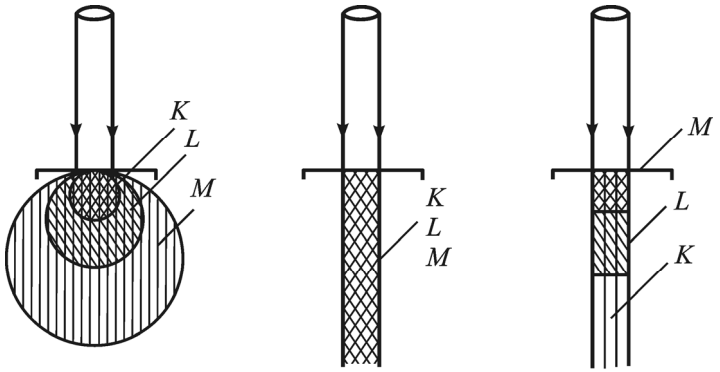


Рис. 9.19. Глубина возбуждения рентгеновских спектров при возбуждении: *а* – пучком электронов; *б* – характеристическим рентгеновским излучением; *в* – непрерывным рентгеновским спектром

Внутренняя конверсия γ-кванта. Рассмотрим внутриатомный процесс. Одним из способов радиоактивного распада ядра Z является испускание возбужденным ядром γ-кванта. Этот γ-квант выбивает электрон с внутреннего электронного уровня атома (называют внутренней конверсией γ-кванта), что приводит в результате соответствующих переходов к возникновению характеристического рентгеновского излучения элемента Z.

Внутренняя конверсия β-*частиц*. При испускании β-частицы ядро Z переходит в ядро с зарядом $Z + 1$. Если при этом β-частица выбивает электрон с K-уровня, то возникает характеристическое рентгеновское излучение элемента $Z + 1$.

K-захват. При K-захвате ядро Z поглощает электрон K-уровня и переходит в ядро с зарядом $Z - 1$, поэтому возникающее характеристическое рентгеновское излучение соответствует элементу $Z - 1$. Примером являются радиоизотопные источники ^{55}Fe, ^{57}Co, ^{109}Cd. Так, радиоактивный нуклид ^{55}Fe, распадаясь путем захвата K-электрона, превращается в ^{55}Mn (период полураспада 2,7 года), испуская при этом характеристическое излучение Mn. Интенсивность рентгеновских лучей от таких источников на 2–3 порядка ниже интенсивности современных рентгеновских трубок. Однако приборы с такими источниками не требуют электрической энергии, дают стабильную интенсивность излучения при малом (~ 0,01 %) фоне непрерывного излучения.

Внешнее облучение материала радиоактивными изотопами, которые испускают электроны (тритий, ^{147}Pm) или α-частицы (^{210}Po), приводит к появлению характеристического рентгеновского излучения.

Облучение твердого тела протонами или более тяжелыми ионами с энергией порядка нескольких МэВ, для чего в качестве ускорителей применяют электростатические генераторы или циклотроны. Применение α-частиц для возбуждения характеристического излучения легких элементов позволяет получить лучшее отношение сигнал/фон, чем при использовании первичного или вторичного возбуждения, вследствие практического отсутствия тормозного излучения.

Особенности спектральных методов анализа. Рентгеновское характеристическое излучение, возникающее при первичном возбуждении, составляет основу *рентгеноспектрального анализа* (РСА), а при вторичном возбуждении – *флуоресцентного рентгеноспектрального анализа* (ФРСА) (см. п. 10.8). Образующиеся при вторичном возбуждении фотоэлектроны и оже-электроны позволяют определять элементный состав вещества методами *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (РФЭС) и *оже-спектрального анализа*. В случае РСА отношение сигнал/фон имеет величину 300/1 ÷ 1000/1, что соответствует чувствительности ~10^{-3} ат. %, тогда как для флуоресцентного рентгеноспектрального анализа из-за отсутствия непрерывного спектра отношение сигнал/фон составляет ~10000/1, что соответствует чувствительности ~10^{-5}÷ 10^{-6} ат. %.

РФЭС позволяет зондировать электронную структуру внутренних оболочек (орбиталей), причем для повышения разрешающей способности метода желательно использование рентгеновских анодов с малым атомным номером (энергетическая полуширина рентгеновских характеристических линий $\Delta E \sim 10^{-2} \div 10^{2}$ эВ). Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия используется для зондирования внешних орбиталей, причем $\Delta E \sim 10^{-8}$ эВ для ультрафиолетового спектра.

Изучение оже-спектров позволяет проводить элементный анализ веществ, получаемые при этом результаты отвечают составу очень тонкого поверхностного слоя, что связано с малой глубиной выхода оже-электронов из-за их низкой энергии. Оже-спектральный

анализ обладает бóльшей чувствительностью для определения валентного состояния, чем рентгеноспектральный анализ. Это объясняется тем, что электронные уровни атома в ионизированном состоянии смещаются на малые величины, а величина энергии оже-электрона определяется разностью нечетного числа уровней (9.27), тогда как для рентгеновских квантов – четного числа (9.26).

Особенности оптических, рентгеновских и мессбауэровских γ-спектров. Характеристики оптических, рентгеновских и мессбауэровских γ-спектров (см. п. 11.2) приведены в табл. 9.4.

Таблица 9.4

Особенности оптических, рентгеновских и мессбауэровских γ-спектров

Характеристики спектра	Оптический квант	Рентгеновский квант	Мессбауэровский γ-квант
Время жизни возбужденного состояния τ, с	10^{-7}	$10^{-14} \div 10^{-16}$	10^{-7}
Энергия возбужденного состояния E, эВ	2	10^{5}	10^{5}
Энергия отдачи E_R, эВ	$2 \cdot 10^{-11}$	10^{-1}	10^{-1}
Естественная ширина Г, эВ	10^{-8}	$1 \div 10$	10^{-8}
	$E_R << \Gamma$	$E_R < \Gamma$	$E_R >> \Gamma$

Как видно из табл. 9.4, для оптических квантов $E_R << \Gamma$, т.е. энергия отдачи много меньше собственной ширины спектральной линии, так что испущенный оптический квант может снова вызвать возбуждение соответствующего электронного уровня. Для рентгеновских квантов $E_R < \Gamma$, но возбуждения не происходит, поскольку возникновение рентгеновских квантов связано с возбуждением глубоких внутренних уровней. Для обычных γ-квантов $E_R >> \Gamma$ и резонансного поглощения испущенных γ-квантов добиться очень трудно, тогда как в *эффекте Мессбауэра* отдачу испытывает весь кристалл ($E_R \sim 0$) и резонансное поглощение возможно при небольших ускорениях образца за счет доплеровского смещения.

Поскольку время жизни возбужденного состояния τ мессбауэровского γ-кванта, как и для оптического кванта, имеет величину 10^{-7} с, то для мессбауэровского γ-кванта естественная ширина Г равна $\sim 10^{-8}$ эВ, тогда как для рентгеновского кванта $\Gamma = 1 \div 10$ эВ. Таким образом, при использовании эффекта Мессбауэра энергетическое разрешение $\Delta E/E$ достигает рекордной величины $\sim 10^{-13}$.

9.2. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом

Исследование распределения интенсивности рентгеновских лучей вокруг просвечиваемого слоя материала показывает, что, кроме ослабленного первичного пучка, из просвечиваемого объекта исходят рентгеновские лучи, не совпадающие по направлению с первичным лучом (рис. 9.20). Такое излучение называют *рассеянным излучением.*

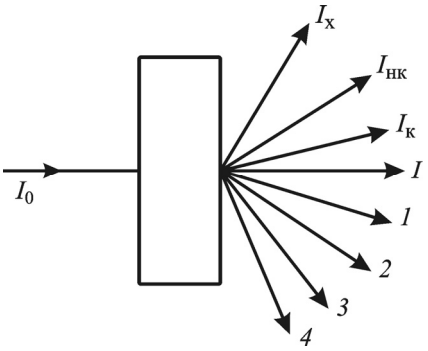


Рис. 9.20. Прохождение рентгеновских лучей через вещество:
I_0 – первичный пучок;
I – ослабленный первичный пучок;
$I_к$ – когерентное рассеяние;
$I_{нк}$ – некогерентное рассеяние;
$I_х$ – характеристическое излучение;
1 – фотоэлектроны;
2 – оже-электроны;
3 – электроны отдачи;
4 – электронно-позитронные пары

Изучение спектрального состава рассеянных лучей показывает, что они содержат излучение с той же длиной волны (*когерентное рассеянное излучение*), что и первичные лучи, а также лучи с несколько бóльшей длиной волны (*некогерентное рассеянное излучение*). Кроме того, в рассеянных лучах может наблюдаться характеристическое излучение с длинами волн, характерными для просвечиваемого материала (вторичное характеристическое излучение).

Просвечиваемое тело становится источником электронов – фотоэлектронов, оже-электронов и электронов отдачи. При просвечивании материалов жестким рентгеновским излучением (с энергией больше 1,022 МэВ) наблюдается эффект образования электронно-позитронных пар *е-р*. Просвечиваемое тело при прохождении через него рентгеновских лучей нагревается.

9.2.1. Коэффициенты ослабления рентгеновских лучей

Закон ослабления интенсивности рентгеновских лучей в веществе можно получить из предположения, что доля энергии рентгеновских лучей, поглощенной при их прохождении через достаточно тонкий слой вещества, пропорциональна толщине этого слоя.

Коэффициентом пропорциональности является *коэффициент ослабления*, зависящий от атомного номера Z вещества и длины волны излучения λ. Выведем этот закон.

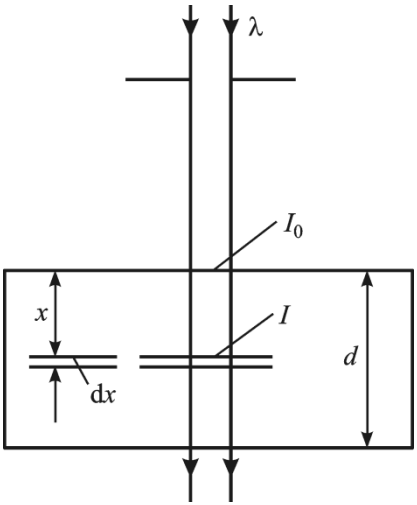


Рис. 9.21. К выводу закона ослабления интенсивности рентгеновских лучей в веществе

Пусть пучок монохроматического излучения с длиной волны λ и интенсивностью I_0 проходит через пластину толщиной d (рис. 9.21).

Выделим внутри пластины достаточно тонкий слой толщиной dx, в котором ослабление пропорционально толщине слоя. Тогда относительное ослабление интенсивности лучей в выделенном слое определяется уравнением

$$\mathrm{d}I/I = -\mu \mathrm{d}x, \qquad (9.30)$$

где I – интенсивность лучей на границе выделенного слоя, μ – коэффициент ослабления. Знак минус в правой части уравнения указывает на то, что интенсивность лучей, прошедших через слой вещества dx убывает. Интегрируя уравнение (8.30) получаем

$$\int \mathrm{d}I/I = -\mu \int \mathrm{d}x, \quad \ln I = -\mu x + C.$$

Определим постоянную интегрирования: при $x = 0$ $I = I_0$, отсюда $\ln I_0 = C$. Тогда $\ln I - \ln I_0 = \mu x$. Итак, окончательно

$$I = I_0 \mathrm{e}^{-\mu x}. \qquad (9.31)$$

Коэффициент пропорциональности μ, называемый *линейным коэффициентом ослабления*, зависит, как указывалось, от атомного номера поглощающего вещества и длины волны рентгеновского излучения. Как видно из формулы (9.31), размерность линейного коэффициента ослабления равна $[\mu] = \text{см}^{-1}$, откуда следует физический смысл μ: линейный коэффициент ослабления характеризует

относительное уменьшение интенсивности рентгеновского луча при прохождении 1 см вещества.

Рассмотрим ослабление пучка рентгеновских лучей сечением в 1 см^2 при прохождении вещества массой в 1 г. Если ρ – плотность вещества, то относительное изменение интенсивности пучка при прохождении через массу dm пропорционально этой массе:

$$\mathrm{d}I/I = -\mu_m\,\mathrm{d}m = -\mu_m\,\rho\,\mathrm{d}x, \qquad (9.32)$$

где коэффициент пропорциональности μ_m называется *массовым коэффициентом ослабления.* Сравнивая это выражение с формулой (9.31), находим, что

$$\mu_m = \mu/\rho. \qquad (9.33)$$

Размерность массового коэффициента ослабления $[\mu_m] = \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Массовый коэффициент ослабления характеризует относительное уменьшение интенсивности рентгеновского луча при прохождении 1 г вещества. Характерной особенностью массового коэффициента ослабления является независимость от агрегатного состояния вещества. Так, μ_m имеет одинаковое значение для воды, водяного пара и льда. По этой причине в справочных таблицах приводят значение μ_m для различных длин волн рентгеновских лучей. В случае необходимости линейный коэффициент ослабления μ находят умножением μ_m на экспериментально найденную величину плотности вещества при температуре опыта.

Иногда рассматривают *атомный коэффициент ослабления*

$$\mu_a = \mu A/(\rho N_A), \qquad (9.34)$$

где A – относительная атомная масса, N_A – число Авогадро. Размерность атомного коэффициента ослабления $[\mu_a] = \text{м}^2 \cdot \text{ат}^{-1}$.

Поглощающая способность вещества часто характеризуется *слоем половинного ослабления*, представляющим собой толщину слоя $\Delta_{1/2}$, при прохождении которого интенсивность рентгеновских лучей ослабляется в два раза. Из уравнения (9.31)

$$\Delta_{1/2} = \ln 2/\mu = 0{,}693\ /\mu. \qquad (9.35)$$

Если рассматривать пучок рентгеновских лучей как поток квантов, то используют $\bar{l}$ – среднюю длину свободного пробега рентгеновских квантов в веществе

$$\bar{l} = 1/\mu. \qquad (9.36)$$

Как показали исследования, все наблюдаемые эффекты при прохождении рентгеновских лучей с энергией до 1,022 МэВ обусловлены двумя процессами.

1. *Фотоэлектрическое* (или *истинное атомное*) *поглощение*. Это поглощение связано с вырыванием электронов из атомов поглощающего вещества и с сообщением им кинетической энергии. Вырываемые из атомов электроны носят название *фотоэлектронов*. Фотоэлектрическое поглощение характеризуется линейным коэффициентом τ, массовым коэффициентом $\tau_m = \tau/\rho$ или атомным τ_a. Фотоэффект происходит на связанных электронах любой из внутренних оболочек, однако вероятность фотоэффекта увеличивается с ростом энергии связи электронов в атоме. Поэтому фотоэффект происходит в основном на *K*- и *L*-оболочках атома.

2. *Рассеяние рентгеновского излучения*. Этот процесс можно разделить на *когерентное рассеяние* (рассеяние без изменения длины волны) и *некогерентное рассеяние* (рассеяние с изменением длины волны).

Оба типа рассеяния характеризуются соответственно коэффициентами $\sigma_к$, $\sigma_{нк}$ или $\sigma_к/\rho$, $\sigma_{нк}/\rho$.

Эти процессы независимы, поэтому коэффициенты ослабления являются суммой коэффициентов поглощения и рассеяния: $\mu = \tau + \sigma$; $\mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho$, $\mu_a = \tau_a + \sigma_a$.

9.2.2. Фотоэлектрическое поглощение

Величина коэффициента фотоэлектрического поглощения зависит от длины волны λ падающего излучения и атомного номера излучения. На рис. 9.22 приведена зависимость коэффициента фотоэлектрического поглощения от длины волны, которая является кусочно-непрерывной функцией, имеющей разрывы первого рода, т.е. наблюдается несколько «скачков».

Природу этих «скачков» можно понять, рассматривая изменение коэффициента τ/ρ. По мере уменьшения длины волны сначала наблюдается постепенное уменьшение коэффициента поглощения, но при достижении определенной длины волны, например λ_{L_3}, возникает резкий скачок τ/ρ. Одновременно с появлением скачка

поглощения усиливается эмиссия фотоэлектронов и оже-электронов, и в спектре рассеянных лучей появляются линии вторичного характеристического излучения. Появление скачка объясняется тем, что энергия рентгеновских квантов становится достаточной для вырывания электронов с определенного энергетического уровня атомов поглощающего вещества. Появление линий вторичного характеристического излучения связано с излучением квантов при переходах электронов атомов на освободившиеся внутренние уровни.

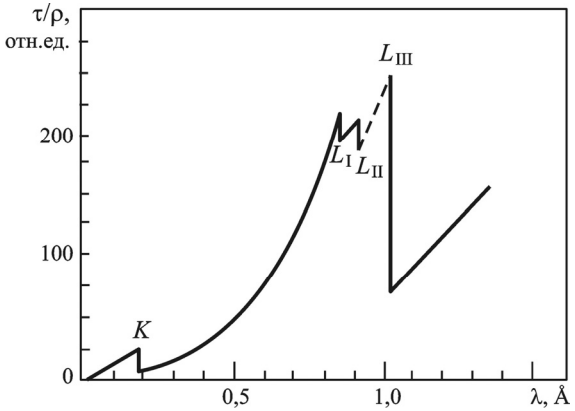


Рис. 9.22. Зависимость массового коэффициента фотоэлектрического поглощения рентгеновских лучей τ/ρ от длины волны λ

При дальнейшем уменьшении длины волны наблюдается еще несколько скачков τ/ρ: при $\lambda_{L_{II}}$, λ_{L_I} и λ_K. Каждый из этих скачков связан с ионизацией определенного энергетического уровня атома.

При практических расчетах зависимость τ /ρ от длины волны и атомного номера поглощающего вещества аппроксимируют зависимостью

$$\tau/\rho = cZ^m\lambda^n, \qquad (9.37)$$

где $m \approx 4$, $n \approx 3$. Значения c, m и n для каждого элемента постоянны только между скачками поглощения.

Рентгеновские спектры поглощения в отличие от оптических спектров не являются линейчатыми: они имеют вид широких полос с резкими краями, отвечающими скачкам поглощения. Края полос

поглощения соответствуют энергиям ионизации различных уровней. Это дает возможность проводить элементный анализ по скачкам поглощения. Такой метод называют *абсорбционным рентгеноспектральным анализом*.

Процесс поглощения в первом приближении не зависит от способа соединения атомов, т.е. от типа химического соединения, а определяется их индивидуальными свойствами. Поэтому коэффициент поглощения сложного вещества является арифметической суммой коэффициентов поглощения всех элементов, образующих это вещество:

$$\tau/\rho = \sum_i (\tau/\rho)_i \, x_i \, , \qquad (9.38)$$

где x_i – массовая доля i-го элемента.

Если через вещество проходят немонохроматические лучи, то при этом изменяется не только их интенсивность, но и спектральный состав. Этот процесс носит название *фильтрации* рентгеновских лучей. При прохождении через вещество пучка рентгеновских лучей с непрерывным спектром наблюдается сужение их спектрального интервала вследствие значительного поглощения лучей в длинноволновой области (рис. 9.23).

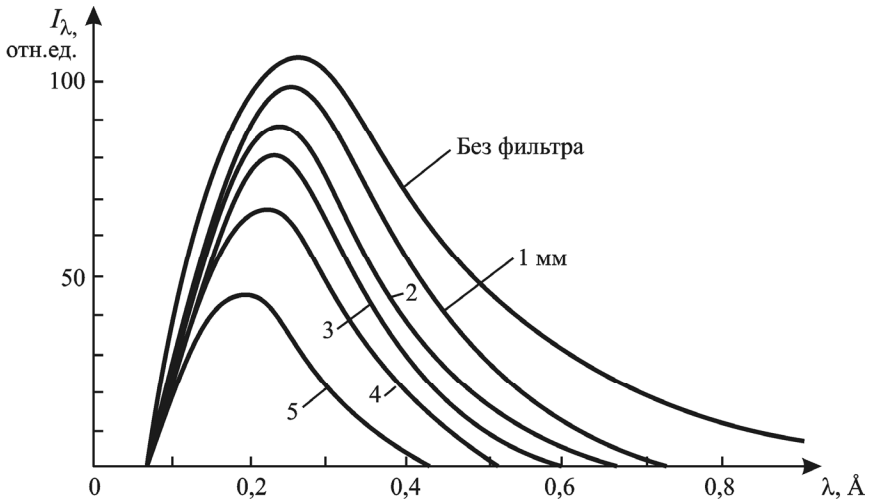


Рис. 9.23. Распределение интенсивности непрерывного спектра I_λ после фильтрации алюминием различной толщины

По мере увеличения толщины фильтра максимум интенсивности сдвигается в сторону ме́ньших длин волн, кривые становятся более симметричными. Следовательно, по мере увеличения толщины фильтра излучение, прошедшее через него, становится более однородным и в среднем более коротковолновым. Общая интенсивность неоднородного излучения в верхних слоях фильтра ослабляется значительно быстрее, чем в нижних слоях. Для характеристики ослабления неоднородного излучения рассматривают фиктивный однородный пучок лучей, который ослабляется в данном слое до того же значения, что и реальный неоднородный пучок. Длину волны такого фиктивного однородного пучка называют *эффективной длиной волны* неоднородного пучка $\lambda_{эф}$, а коэффициент ослабления для этой длины волны – *эффективным коэффициентом ослабления* $\mu_{эф}$.

Селективно-поглощающие фильтры. Благодаря скачкам поглощения появляется возможность использования селективно-поглощающих фильтров для изменения спектрального состава излучения, идущего от трубки. Наиболее широко используется β-фильтр, позволяющий отделить α-линию характеристического спектра от сопровождающей ее β-линии.

Например, для фильтрации *K*-излучения меди используют фольгу из никеля толщиной ~ 0,02 мм. Из зависимости массового коэффициента поглощения никеля τ/ρ от длины волны λ (рис. 9.24) видно, что скачок поглощения в никеле находится при 1,487 Å.

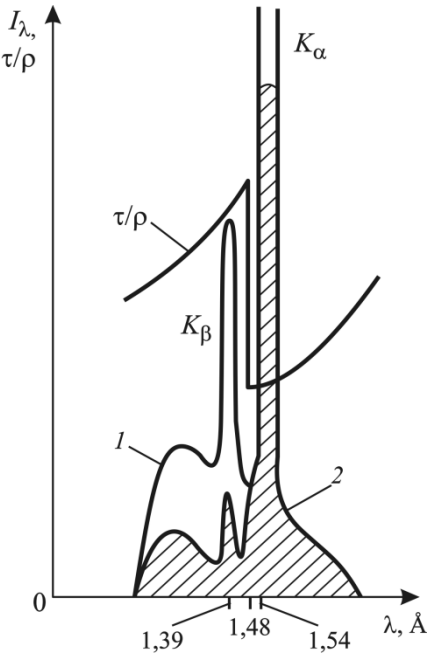


Рис. 9.24. Изменение распределения интенсивности I_λ характеристического спектра меди при прохождении через никелевый фильтр:
1 – интенсивность до фильтра;
2 – интенсивность после фильтра

В то же время из кривой распределения характеристического спектра меди следует, что K_β-линия меди (1,392 Å) находится в непосредственной близости к краю поглощения никеля со стороны мéньших длин волн. Таким образом, при прохождении через фольгу характеристического излучения меди кванты K_β-компоненты испытывают фотоэлектрическое поглощение, т.е. их энергия расходуется на ионизацию K-уровня атомов никеля. В результате этого процесса K_β-компонента значительно ослабляется; никелевая фольга толщиной 0,021 мм поглощает 94 % K_β-излучения и 40 % K_α-излучения.

В табл. 9.5 приведены характеристики β-фильтров для некоторых анодов рентгеновских трубок.

Таблица 9.5

Характеристики излучения и β-фильтров, обеспечивающих соотношение $I_{K_{\beta_1}} : I_{K_{\alpha_1}} = 1:500$

Анод		Фильтр		
материал (ат. номер)	длины волн линий, Å K_{α_1}, K_{α_2}, K_β	материал (ат. номер), λ_K, Å	толщина, мм	коэффициент прохождения линии K_α
Cr (24)	2,290 2,294 2,085	V (23) 2,269	0,017	0,51
Fe (26)	1,936 1,940 1,756	Mn (25) Mn_2O_3 1,896	0,016	0,61
Co (27)	1,789 1,793 1,621	Fe (26) 1,743	0,019	0,54
Ni (28)	1,658 1,662 1,500	Co (27) 1,608	0,020	0,57
Cu (29)	1,540 1,544 1,392	Ni (28) 1,487	0,023	0,60
Mo (42)	0,709 0,714 0,632	Zr (40) 0,689	0,120	0,71

К недостаткам селективных β-фильтров относится пропускание коротковолновой части непрерывного спектра, дающего заметный фон и снижающего точность измерения интенсивности дифракционных максимумов.

Сбалансированный дифференциальный фильтр (фильтр Росса). Принцип действия виден из рассмотрения коэффициентов поглощения никеля и кобальта (рис. 9.25) около линии Cu K_α.

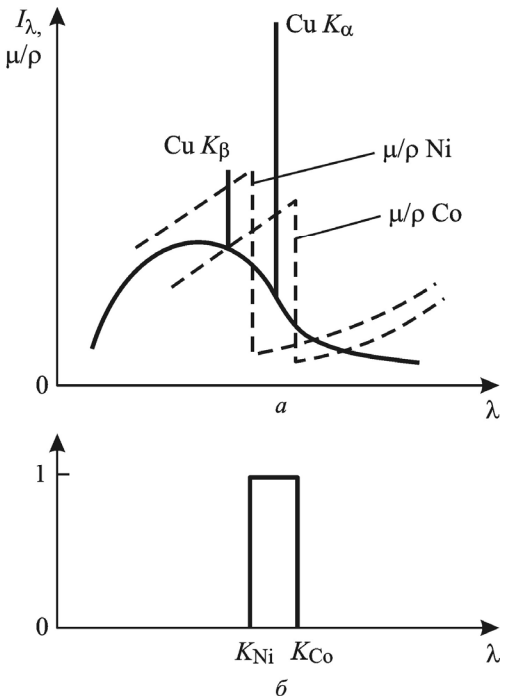


Рис. 9.25. Сбалансированный дифференциальный фильтр:
а – принцип действия; *б* – спектральное окно

Края *K*-полос поглощения никеля и кобальта образуют узкий интервал 1,488–1,608 Å (*спектральное окно*), в который попадает линия Cu K_α, а коэффициенты поглощения кобальтового и никелевого фильтров отличаются в 8–9 раз. За пределами этого интервала длин волн отношение коэффициентов поглощения $(\mu/\rho)_{Co} : (\mu/\rho)_{Ni} = 9{:}10$.

Сбалансированность фильтра состоит в следующем. Если изготовить фильтры с соотношением масс на единицу площади как $m_{Co} : m_{Ni} = 10 : 9$, то $(\mu/\rho)_{Co} m_{Co} = (\mu/\rho)_{Ni} m_{Ni}$, то поглощение двух фильтров уравнивается по всему спектру, кроме выделенного интервала спектрального окна.

Измерения интенсивности одного и того же отражения проводят дважды, сначала используя никелевый фильтр, а затем – кобальтовый, и затем берут разность этих измерений (*дифференциальность*

фильтра). Таким образом получают интенсивность отражения, использующего узкий участок спектра трубки, соответствующий спектральному окну.

Сбалансированный дифференциальный фильтр монохроматизирует излучение существенно лучше, чем β-фильтр, и дает выигрыш в точности измерений интенсивности в дифрактометрическом эксперименте.

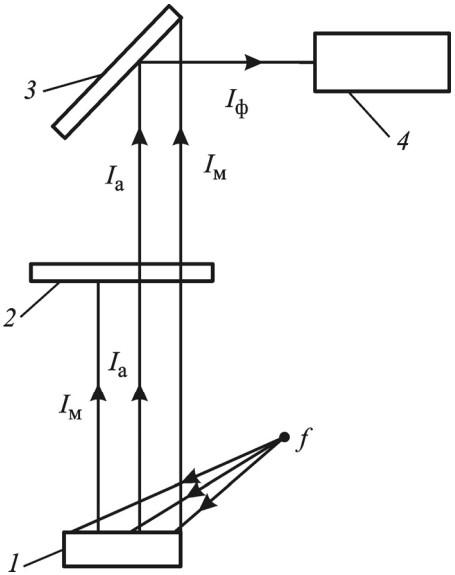


Рис. 9.26. Принципиальная схема дифференциального детектора: *1* – образец; *2* – фильтр; *3* – излучатель; *4* – детектор; *f* – источник рентгеновских лучей; $I_а$ – интенсивность линии анализируемого элемента, $I_м$ – интенсивность линий мешающих элементов; $I_ф$ – интенсивность флуоресцентного излучения

Дифференциальный детектор. Во флуоресцентном рентгеноспектральном анализе для выделения спектральной линии выбранного элемента при наличии линий от других элементов применяют дифференциальный детектор, принципиальная схема которого приведена на рис. 9.26.

Источник рентгеновских лучей *f* облучает образец *1*, возникающее флуоресцентное характеристическое излучение состоит из $K_α$-линий анализируемого элемента $I_а$ (атомный номер Z) и мешающих элементов $I_м$. Использование селективного фильтра (атомный номер Z) и излучателя (атомный номер Z – 1) обеспечивает создание спектрального окна, как и в случае сбалансированного дифференциального фильтра. Вторичное излучение излучателя регистрируется детектором *4*.

Тонкая структура спектров поглощения. На рис. 9.27 приведена зависимость коэффициента поглощения μ от энергии фотона E. За K-скачком наблюдаются осцилляции – *тонкая структура*

спектров поглощения. Область вблизи края поглощения (до 30–40 эВ), называемую тонкой структурой вблизи края поглощения, часто обозначают английской аббревиатурой *XANES (X-ray absorption near edge structure)*. Область в интервале от 40 до 1000 эВ от скачка поглощения называют *дальней (протяженной) тонкой структурой спектра поглощения*, или в английской аббревиатуре *EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)*.

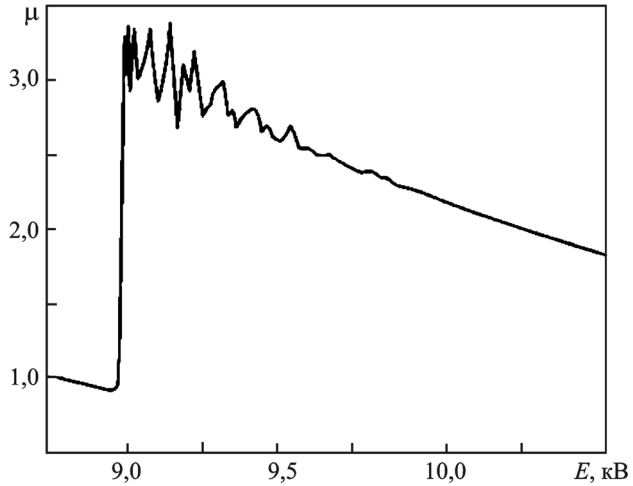


Рис. 9.27. Тонкая структура линейного коэффициента поглощения меди от энергии рентгеновского излучения

Возникновение тонкой структуры спектров поглощения имеет следующее объяснение.

Для изолированных атомов коэффициент поглощения μ за скачком поглощения монотонно уменьшается с энергией фотонов E. В конденсированном веществе изменение $\mu(E)$ при энергиях выше скачка поглощения имеет сложный характер.

Вероятность того, что рентгеновский квант поглощается внутренним электроном атома, зависит как от исходного, так и от конечного состояния электрона. Исходное состояние – локализованный внутренний энергетический уровень, конечное – состояние выбитого фотоэлектрона, которое можно представить в виде выходящей сферической волны, зародившейся в поглотившем рентгеновский квант атоме (рис. 9.28).

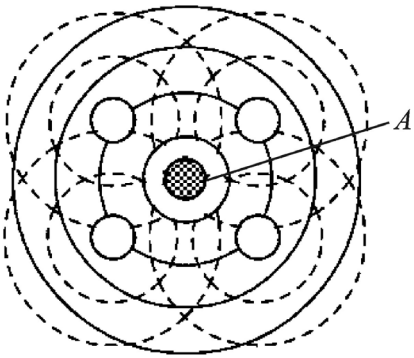


Рис. 9.28. Схематическое изображение фотоэлектронной волны (сплошные линии), исходящей из атома *A*, и ее рассеяние соседними атомами (пунктирные линии)

Если этот атом окружен соседними атомами, то выходящая сферическая волна рассеивается на них, и конечное состояние определяется интерференцией между выходящими и рассеянными на ближайших атомах волнами, которая носит, как говорят, *конструктивный* или *деструктивный* характер. В первом случае максимум интерференции соответствует исходному состоянию фотоэлектрона, что отвечает отсутствию выброса фотоэлектрона и минимуму на кривой $\mu(E)$. Во втором случае имеет место выход фотоэлектрона и увеличение значения $\mu(E)$. Расположение осцилляций на кривой $\mu(E)$ зависит от типа соседних атомов и расстояний до них.

В настоящее время можно говорить о создании принципиально новых методов структурного анализа – методов *EXAFS*- и *XANES*-спектроскопии, основанных на преобразовании фурье спектров поглощения. Методом *EXAFS*-спектроскопии можно во многих случаях достаточно просто определять расстояния от поглощающего атома до атомов первых двух – четырех координационных сфер. В принципе возможно определение амплитуды тепловых колебаний, типа окружающих атомов и координационных чисел (см. п. 9.14).

9.2.3. Рассеяние рентгеновских лучей

Процесс рассеяния рентгеновских лучей состоит в том, что первичные лучи при попадании на вещество отклоняются от первоначального направления. Как уже указывалось, существует когерентное и некогерентное рассеяние; первое объясняется классической теорией, а второе – квантовой.

Когерентное рассеяние рентгеновских лучей.

Рассеяние свободным электроном. Рассмотрим свободный от каких-либо связей неподвижный точечный электрон, находящийся в точке O в пучке параллельных рентгеновских лучей, интенсивность которого равна I_0. Согласно классической теории электромагнетизма под действием плоской поляризованной волны с электрическим вектором $\boldsymbol{E}_0$падающего электромагнитного излучения электрон становится источником рассеянного электромагнитного излучения, частота которого равна частоте колебаний электрона, т.е. частоте первичных рентгеновских лучей, а фаза отстает на π по отношению к первичным лучам. Амплитуда электрического вектора в точке P имеет величину (рис. 9.29,*а*)

$$E_{\text{р}} = E_0 \frac{1}{r} \frac{e^2}{mc^2} \sin\varphi, \qquad (9.39)$$

где r – расстояние OP, φ – угол между $\boldsymbol{E}_0$ и вектором $\boldsymbol{OP}$, m – масса электрона.

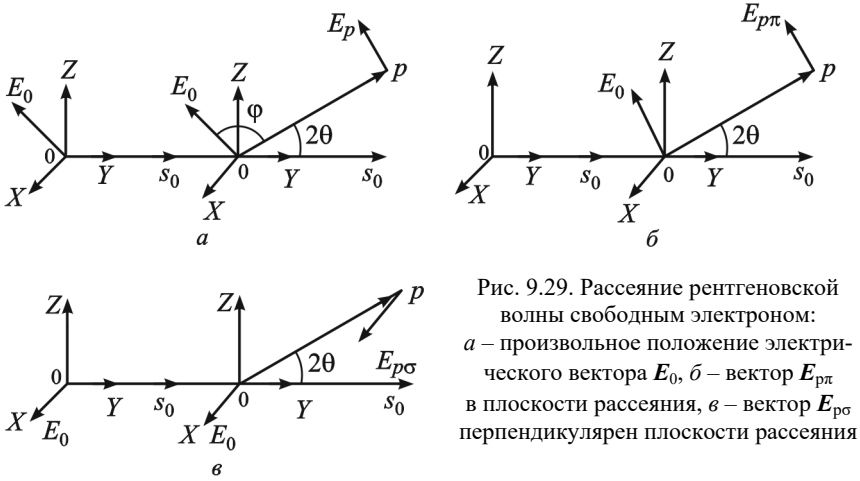


Рис. 9.29. Рассеяние рентгеновской волны свободным электроном: *а* – произвольное положение электрического вектора $\boldsymbol{E}_0$, *б* – вектор $\boldsymbol{E}_{\text{рπ}}$ в плоскости рассеяния, *в* – вектор $\boldsymbol{E}_{\text{рσ}}$ перпендикулярен плоскости рассеяния

Если электрический вектор $\boldsymbol{E}_0$ лежит в *плоскости рассеяния* (рис. 9.29,*б*), определяемой единичными векторами $\boldsymbol{s}_0$ и $\boldsymbol{s}$, идущими вдоль направления первичного и рассеянного лучей соответственно, то $E_{\text{рπ}}$ – амплитуда электрического вектора рассеянного излучения равна

$$E_{\text{р}\pi} = E_0 \frac{1}{r} \frac{e^2}{mc^2} \cos 2\theta\,, \tag{9.40}$$

где 2θ – угол рассеяния, т.е. угол между $\boldsymbol{s}_0$ и $\boldsymbol{s}$, и φ = π/2 – 2θ, а интенсивность рассеянного излучения выражается уравнением

$$I_{\text{р}\pi}(2\theta) = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cos^2 2\theta\,. \tag{9.41}$$

Если электрический вектор $\boldsymbol{E}_0$ перпендикулярен плоскости рассеяния (рис. 9.29,*в*), то $E_{\text{р}\sigma}$ – амплитуда электрического вектора рассеянного излучения равна

$$E_{\text{р}\sigma} = E_0 \frac{1}{r} \frac{e^2}{mc^2}\,, \tag{9.42}$$

а интенсивность рассеянного излучения –

$$I_{\text{р}\sigma} = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 . \tag{9.43}$$

Для неполяризованного первичного пучка электрический вектор $\boldsymbol{E}_0$ в каждый момент времени можно разложить на две составляющие: $\boldsymbol{E}_{0\pi}$, лежащую в плоскости рассеяния, и $\boldsymbol{E}_{0\sigma}$, перпендикулярную к этой плоскости. Теперь интенсивность рассеянного электроном излучения $I_{\text{р}\text{э}}$, полученная усреднением по времени, определяется *формулой Томсона*

$$I_{\text{р}\text{э}}(2\theta) = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right), \tag{9.44}$$

где $[e^2/(mc^2)]^2$ – *множитель Томсона*.

Множитель $P(2\theta) = ½\,(1 + \cos^2 2\theta)$, зависящий от направления рассеяния, называют *поляризационным множителем* интенсивности рассеяния. На рис. 9.30, в полярной системе координат показан поляризационный множитель для неполяризованного первичного излучения (*а*). Для синхротронного рентгеновского излучения, поляризованного в горизонтальной плоскости, поляризационный множитель при регистрации в горизонтальной и вертикальной плоскостях показан на рис. 9.30 буквами *б* и *в* соответственно.

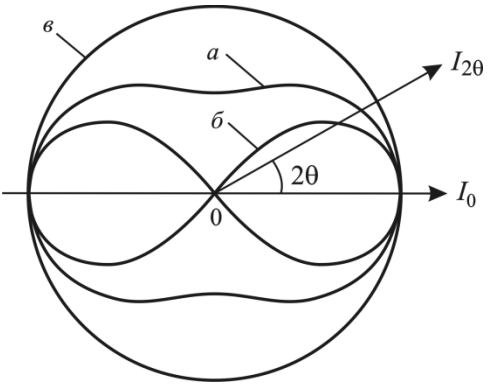


Рис. 9.30. Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения: *а* – неполяризованное первичное излучение; *б* – синхротронное излучение при регистрации в горизонтальной плоскости; *в* – синхротронное излучение при регистрации в вертикальной плоскости

Как видно из рис. 9.30, наименьшая интенсивность рассеяния при работе с рентгеновской трубкой наблюдается в направлении, перпендикулярном к направлению первичного пучка, тогда как при регистрации в вертикальной плоскости при работе с рентгеновским синхротронным излучением поляризационный множитель не влияет на интенсивность рассеяния.

В знаменатель формулы (9.44) входит m^2 – квадрат массы электрона. Этот же расчет можно применить к ядру: интенсивность рассеянного излучения, например, одним протоном получается в 1840^2 раз слабее интенсивности рассеяния электроном. Таким образом, *в рассеянии рентгеновских лучей веществом принимают участие только электроны*.

Выражение (9.44) можно записать в виде

$$I_{\text{рэ}}(2\theta) = I_0(r_0/r)^2 P(2\theta), \qquad (9.45)$$

где $r_0 = e^2/mc^2$ – классический радиус электрона, $r_0 = 2{,}8\cdot10^{-13}$ см.

Общая мощность рассеяния электроном $W_{\text{рэ}}$ получается интегрированием $I_{\text{рэ}}(2\theta)$ по поверхности сферы радиуса r

$$W_{\text{рэ}} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} I_{\text{р}}(2\theta)\, r^2 \sin 2\theta \, \mathrm{d}2\theta \, \mathrm{d}\varphi = \frac{8}{3}\pi I_0 r_0^2 , \qquad (9.46)$$

где величина $\sigma_{\text{э}} = 8/3\,\pi r_0^2 = 6{,}6\cdot10^{-25}$ см^2 называется *эффективным сечением рассеяния* рентгеновских лучей электроном. Величи-

на $b_э = \sqrt{\sigma_э/4\pi} = \sqrt{2/3}\,r_0$ определяет *абсолютную амплитуду рассеяния* рентгеновских лучей электроном.

Рассеяние атомом. Как показано выше, атомное ядро из-за большой массы рассеивает рентгеновские лучи во много раз слабее, чем электрон, и его рассеянием пренебрегают. Так как каждый атом рассеивающего вещества содержит Z электронов, то, предполагая, что рассеяние каждым электроном происходит независимо от других электронов атома, считают, что рассеяние, производимое одним атомом, равно сумме рассеяний всех электронов, т.е. $\sigma_а = Z\sigma_э$. Поскольку $\sigma_а = \sigma A/(\rho N)$, то для массового коэффициента рассеяния получаем

$$\sigma_m = \sigma/\rho = \sigma_э\, N(Z/A) = 0{,}402\ (Z/A). \qquad (9.47)$$

Для средней относительной атомной массы $Z/A \approx 0{,}5$ и $\sigma_m = 0{,}2$, а для химических соединений $\sigma_m = 0{,}402\ (\Sigma Z/M)$, где ΣZ – сумма атомных номеров элементов, входящих в соединение; M – молекулярная масса соединения.

Таким образом, приходим к выводу, что по классической теории массовый коэффициент когерентного рассеяния рентгеновских лучей не зависит ни от длины волны первичных лучей, ни от рассеивающего вещества. Однако экспериментальные данные показывают, что массовый коэффициент рассеяния хотя и слабо, но зависит от атомного номера Z рассеивающего вещества.

Массовый коэффициент рассеяния изменяется также при изменении длины волны первичных лучей; σ_m растет при длинах волн, сравнимых с размерами атомов рассеивающего тела ($\lambda > 0{,}3$ Å), поскольку необходимо учитывать интерференцию волн, рассеянных отдельными электронами.

Атомная функция рассеяния. Поскольку атомы имеют размеры, сравнимые с длиной волны рентгеновских лучей, используемых в рентгеноструктурном анализе, волны, рассеянные различными частями электронного облака, отличаются друг от друга по фазе и, следовательно, частично гасят друг друга. В результате такого взаимодействия амплитуда волны A_a, рассеянной атомом, всегда меньше суммы амплитуд волн, рассеянных электронами атомов, т.е. $A_a < \Sigma A_e$. *Атомная амплитуда f* равна отношению амплитуды A_a, рассеянной атомом, к амплитуде волны, рассеянной электроном

A_e при тех же условиях, т.е. в том же направлении и при той же длине волны:

$$f = A_a/A_e. \tag{9.48}$$

Атомная амплитуда зависит от длины волны λ, порядкового номера элемента Z и угла рассеяния θ.

Теперь с учетом соотношения (9.44) интенсивность рентгеновских лучей $I(2\theta)$, рассеянных атомом в данном направлении, равна

$$I(2\theta) = I_0 \frac{1}{r^2}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) f^2 = \frac{1}{r^2} I_{\text{эл}}(2\theta)\, f^2, \tag{9.49}$$

где f^2 – *атомный множитель*,

$$I_{\text{эл}}(2\theta) = I_0\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) - \tag{9.50}$$

интенсивность рассеяния электроном на единичном расстоянии.

При расчете атомной амплитуды f классическими методами сделаем следующие упрощающие предположения:

а) электроны атома рассеивают как свободные электроны; это означает, что либо связь мала, либо $\nu >> \nu_0$, где ν – частота падающего рентгеновского излучения, ν_0 – собственная частота колебаний электрона;

б) в процессе рассеяния электрон считаем покоящимся, т.е. пренебрегаем эффектом Доплера.

Если $\rho(\boldsymbol{r})$ – вероятность нахождения электрона в объеме dV, центр которого определяется вектором $\boldsymbol{r}$, то число электронов в объеме dV равно $dq = \rho(r)dV$. Согласно определению, общее число электронов атома равно $Z = \int_v dq$.

Если первичный пучок задан единичным вектором $\boldsymbol{s}_0$, а рассеянный – $\boldsymbol{s}$, то разность хода между ними, как видно из рис. 9.31,*а*, составляет $D = \boldsymbol{rs} - \boldsymbol{rs}_0$, а разность фаз $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0) = 2\pi \boldsymbol{Sr}$, где вектор $\boldsymbol{S}$ называют *вектором рассеяния*:

$$\boldsymbol{S} = \frac{\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0}{\lambda}, \tag{9.51}$$

причем $S = 2\sin\theta/\lambda$ (рис. 9.31,*б*).

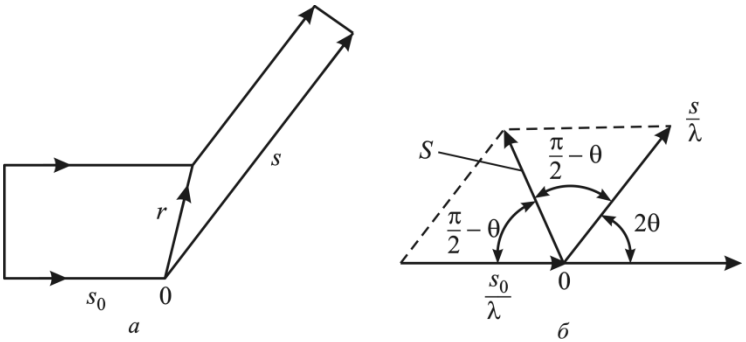


Рис. 9.31. К выводу атомной амплитуды:
а – расчет разности фаз рассеянного излучения,
б – определение вектора рассеяния ***S***

Поскольку элемент dV объема атома рассеивает падающее излучение с амплитудой df = dq exp(–2πi***Sr***), то атомная амплитуда определяется из интеграла

$$f(S)=\int_{\upsilon} \mathrm{d}f=\int_{\upsilon} \exp(-2\pi i\,\boldsymbol{Sr})\,\mathrm{d}q=\int_{\upsilon} \rho(r)\exp(-2\pi i\,\boldsymbol{Sr})\,\mathrm{d}V_r, \quad (9.52)$$

т.е. амплитуда рассеянного излучения $f(S)$ является фурье-трансформантой электронной плотности ρ(r).

При наличии сферической симметрии удобно ввести в рассмотрение радиальную электронную плотность $U(r) = 4\pi r^2\rho(r)$, тогда $U(r)$dr определяет число электронов, находящихся в сферическом слое толщиной dr. Рассматривая элемент объема в сферических координатах (рис. 9.32) d$V_r = r^2 \sin\psi\ \mathrm{d}\varphi\ \mathrm{d}\psi\ \mathrm{d}r$, для выражения (9.52) получим

$$f(S)=\frac{1}{4\pi}\int_0^{\infty} U(r)\mathrm{d}r\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin\psi\exp(-2\pi i\,\boldsymbol{Sr})\mathrm{d}\psi=$$
$$=\int_0^{\infty} U(r)\frac{\sin(2\pi Sr)}{2\pi Sr}\mathrm{d}r=\int_0^{\infty} U(r)\frac{\sin\dfrac{4\pi r\sin\theta}{\lambda}}{4\pi r\dfrac{\sin\theta}{\lambda}}\mathrm{d}r. \quad (9.53)$$

Из полученного выражения видно, что при θ → 0 амплитуда рассеяния $f(S)=\int U(r)\,\mathrm{d}r \to Z$, а с увеличением угла θ значение sin(2π***Sr***)/(2π***Sr***) уменьшается (рис. 9.33).

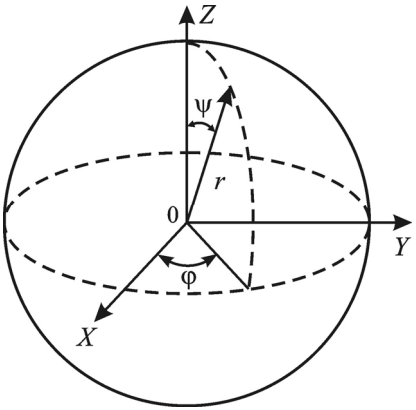


Рис. 9.32. К выбору элемента объема в сферических координатах для определения атомной амплитуды рассеяния

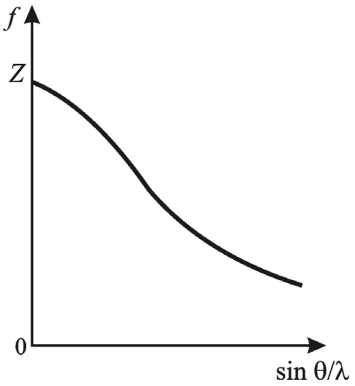


Рис. 9.33. Зависимость атомной амплитуды от $\sin\theta/\lambda$

Значение f уменьшается с увеличением r или S при фиксированных значениях S или r, т.е. вклад, вносимый в атомную функцию рассеяния электронами разных оболочек, различен, причем это различие растет с увеличением $\sin\theta/\lambda$.

На рис. 9.34 приведены вычисленные теоретически кривые радиального распределения электронной плотности в ионе калия K^+. Из графика видно, что радиальная плотность заряда для K-электронов ($1s$) максимальна при $r \approx 0{,}1$ Å, для L-электронов ($2s$ и $2p$) – при $r \approx 0{,}2$ Å и для M-электронов ($3s$ и $3p$) –при $r \approx 0{,}6$ Å.

Отношение $\sin x/x$ падает с увеличением x, поэтому при заданном значении $\sin\theta/\lambda$ вклад каждого K-электрона в атомную функцию рассеяния является наибольшим, вклад L-электрона – меньше и т.д. (рис. 9.35).

Значения $U(r)$ можно рассчитать для всех атомов методами квантовой механики. Функции атомного рассеяния для всех элементов затабулированы и их можно найти в справочниках и руководствах по рентгеноструктурному анализу.

Значение атомной функции рассеяния можно установить экспериментально по интенсивности линий на рентгенограмме поликристалла, если ее измерить в электронных единицах. Тогда для значений $\sin\theta/\lambda$, соответствующих интерференционным максимумам, можно найти f. Если через полученные экспериментально точки

(после введения поправки на температурный множитель) провести плавную кривую, то можно, используя обратное фурье-преобразование, найти значение $U(r)$:

$$U(r) = 8\pi r \int_0^{\infty} S\, f(S) \sin(2\pi \boldsymbol{Sr})\, \mathrm{d}S\,. \qquad (9.54)$$

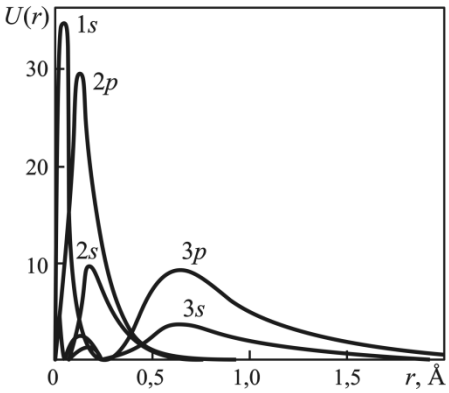


Рис. 9.34. Радиальная плотность заряда в ионе K^+

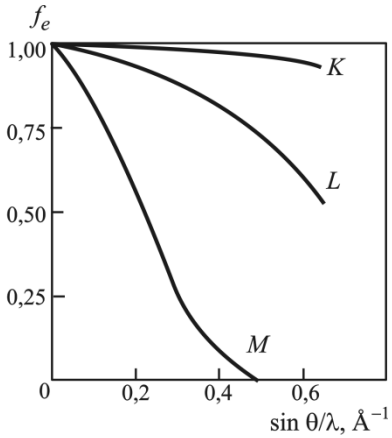


Рис. 9.35. Вклад электронов разных энергетических уровней иона K^+ в величину атомной функции рассеяния (рассчитано на 1 электрон)

Однако здесь возникают значительные трудности, так как валентные (периферийные) электроны дают заметный вклад в величину f только при небольших значениях θ, которых трудно достичь экспериментально. Делалось много попыток по измеренным f-кривым определить степень ионизации атома в химических соединениях и соответственно характер химической связи. Однако надежными считаются такие определения только в соединениях самых легких элементов, таких как Li, B, C.

При дальнейшем рассмотрении амплитуда и интенсивность рассеяния выражаются в единицах рассеивающей способности электрона $I_{эл}(2\theta)$ по формуле (9.50).

Аномальное рассеяние. Если частота падающего излучения находится вблизи скачка поглощения, то возникают резонансные эффекты, поскольку электрон уже рассеивает не как свободный.

В этой области частот, где возникает так называемое *аномальное рассеяние*, значение атомной амплитуды определяется выражением

$$f = f_0 + f' + if'', \tag{9.55}$$

где f_0 – определяется по формуле (9.53), f' и f'' – *дисперсионные поправки*, изменяющие существенно свои значения, когда частота ν падающего излучения приближается к ν_K, отвечающей краю *K*-скачка поглощения для данного атома.

Величина обеих поправок зависит от длины волны λ или отношения λ/λ_K. Поправка f' является поправкой на аномальное рассеяние (вблизи ν_K всегда отрицательна); поправка f'' учитывает влияние поглощения на величину f_0 и всегда положительна (рис. 9.36).

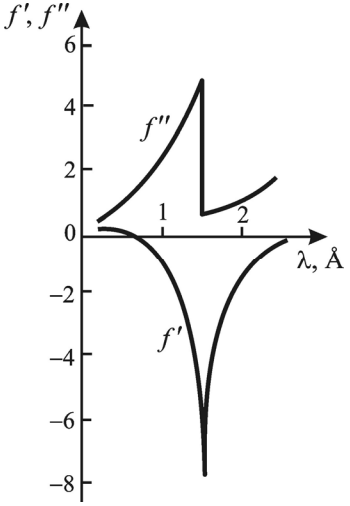


Рис. 9.36. Поведение дисперсионных членов $\Delta f'$ и $\Delta f''$ для атома Ni вблизи *K*-скачка поглощения

Дисперсионные поправки не зависят от угла рассеяния θ для заданного рассеивающего атома и определенной длине волны падающего излучения. Аномалия в поведении функции атомного рассеяния f вблизи края поглощения находит применение при изучении кристаллов, образованных двумя соседними элементами. Поскольку функции атомного рассеяния этих элементов весьма близки, для их различия удобно использовать излучение с длиной волны вблизи *K*-скачка поглощения одного из элементов.

Некогерентное рассеяние рентгеновских лучей (эффект Комптона). Для жестких лучей ($\lambda < 0{,}2$ Å) существенную роль играет некогерентное (комптоновское) рассеяние. Согласно квантовой теории процесс рассеяния происходит следующим образом. Кванты рентгеновского излучения с энергией $h\nu_0$ сталкиваются со свободным электроном. Если применить законы сохранения энергии и импульса к этому процессу, то в результате столкновения электрон приобретает скорость в направлении, составляющем угол ψ с

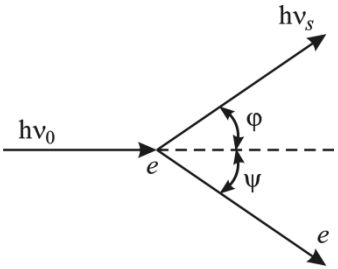


Рис. 9.37. Схема взаимодействия рентгеновского кванта со свободным электроном

направлением движения первичного кванта (рис. 9.37); такой электрон носит название *электрона отдачи*.

В результате столкновения возникает рассеянный квант с энергией $h\nu_s < h\nu_0$ под углом φ к направлению первичного пучка.

Изменение длины волны при некогерентном рассеянии определяется из выражения

$$\Delta\lambda = (h/m_0c)(1 - \cos\varphi) = 0{,}0242(1 - \cos\varphi)\text{Å}, \qquad (9.56)$$

где h – постоянная Планка, m_0 – масса покоящегося электрона, c – скорость света. Максимальное изменение 0,0484 Å наблюдается при φ = 180°. Так, при угле рассеяния в 180° изменение для Cu K_α достигает величины, превосходящей интервал дублета $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ более чем в 10 раз. Кинетическая энергия электрона отдачи зависит от угла ψ и убывает до нуля при ψ = 90°. Полярная диаграмма эффекта неупругого рассеяния (комптон-эффекта) приведена на рис. 9.38.

Некогерентное рассеяние наблюдается преимущественно при прохождении коротковолновых лучей через вещество, состоящее из легких атомов. С возрастанием атомного номера Z элемента увеличивается прочность связи электронов с ядром, и поэтому уменьшается доля некогерентного рассеяния. При рассеянии литием (Z = 3) когерентное излучение почти отсутствует, в то время как излучение, рассеянное медью (Z = 29), главным образом состоит из лучей с неизменной длиной волны.

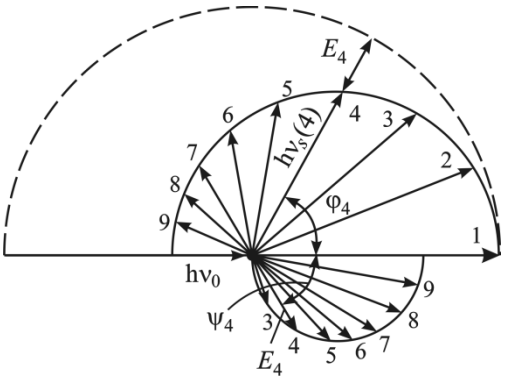


Рис. 9.38. Полярная диаграмма комптон-эффекта ($h\nu_0$, $h\nu_s$ – энергия первичного и рассеянного кванта, E – энергия электрона отдачи)

Современная квантовая теория считает, что в случае *свободного электрона* имеет место только комптоновское рассеяние. Поскольку в этом случае длины волн рассеянного и падающего излучений неодинаковы, между ними нет никаких определенных фазовых соотношений – они *некогерентны*; иначе говоря, волны, рассеянные при эффекте Комптона различными электронами, *никогда не интерферируют*, их интенсивности просто складываются.

При рассеянии на связанном электроне (атом с одним электроном) когерентное и комптоновское рассеяние наблюдаются одновременно, причем суммарное рассеяние определяется по классической формуле Томсона $I_e = I_{\text{ког}} + I_{\text{нек}} = f^2 I_e + I_{\text{нек}}$. Для отдельного атома интенсивность комптоновского рассеяния сравнима с когерентным рассеянием. Но если для некоторого объекта окажется, что волны, рассеянные N атомами, находятся в одной фазе, то интенсивность когерентного рассеяния увеличится в N^2 раз, тогда как некогерентное рассеяние возрастет только в N раз по сравнению со значением для отдельного атома. Обычно N очень велико, и отсюда следует, что в явлениях обычной дифракции комптоновским рассеянием можно пренебречь. Однако с ним нужно считаться при рассеянии аморфными телами или несовершенными кристаллами.

Таким образом, ослабление первичного пучка рентгеновского излучения связано с фотоэлектрическим поглощением, когерентным и некогерентным рассеянием, образованием электронно-позитронных пар. Относительные вклады этих процессов зависят от энергии падающего из-

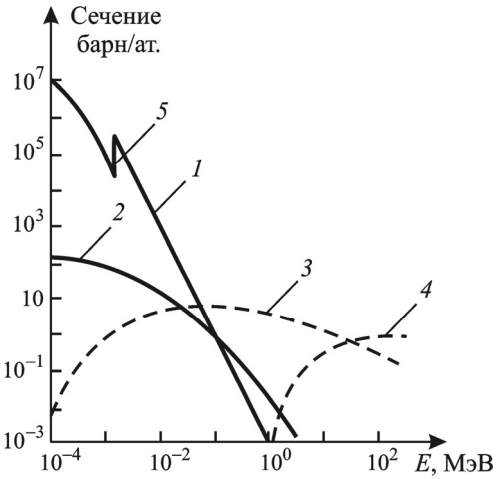


Рис. 9.39. Зависимость атомных коэффициентов ослабления для алюминия от энергии рентгеновских квантов: *1* – фотоэлектрическое поглощение; *2* – когерентное рассеяние; *3* – некогерентное рассеяние; *4* – образование электронно-позитронных пар; *5* – *K*-скачок

лучения и атомного номера материала, что показано на примере алюминия (рис. 9.39).

Рассеяние мессбауэровских γ-квантов. Рассеяние f_γ мессбауэровских γ-квантов включает процессы f^R – когерентного (*рэлеевского*) рассеяния на электронных оболочках атомов и f^N– *резонансного* рассеяния γ-квантов на атомных ядрах. В 1960–1964 гг. установлена когерентность рэлеевского и резонансного рассеяния γ-квантов.

Процесс рассеяния мессбауэровских квантов идет по двум каналам. Рэлеевское рассеяние на электронных оболочках атома – процесс, при котором время взаимодействия γ-квантов с электронами $\tau_R \sim 10^{-18}$ с, что намного меньше характерных значений периода колебаний атома в решетке кристалла $\tau_{реш} \sim 10^{-13}$ с. Таким образом, за время, необходимое для поглощения и высвечивания γ-кванта электроном, атом не успевает сместиться на сколько-нибудь заметную величину из того положения, в котором произошло поглощение фотона, и рассеяние γ-квантов на электронных оболочках атомов представляет собой процесс, когда атомы находятся в некотором фиксированном неподвижном состоянии для каждого акта рассеяния.

Так как размеры атома соизмеримы с длиной волны λ мессбауэровского излучения, между волнами, рассеянными различными электронами, возникает разность фаз, что приводит к зависимости f^R от угла рассеяния θ и длины волны λ.

Ядерное резонансное рассеяние – процесс с характерными временами взаимодействия $\tau_N \sim 10^{-7} \div 10^{-9}$ с, что существенно больше периода колебания атомов в кристаллической решетке. В этом случае за время, прошедшее между актами поглощения γ-кванта ядром и высвечивания, атом успевает сместиться в пространстве настолько сильно, что между поглощенным фотоном и высвеченным уже не существует никакой корреляции. В результате для ядерной амплитуды рассеяния нет зависимости от угла рассеяния, а учет тепловых колебаний атомов приводит к необходимости введения температурного фактора, равного произведению отдельных факторов для испускания и поглощения.

В том случае, когда ядерные уровни мессбауэровских атомов, рассеивающих γ-кванты кристалла, имеют сверхтонкую структуру, обусловленную магнитными или электрическими взаимодействия-

ми ядра с окружающими его электронами, ядерная амплитуда рассеяния для таких ядер различна, что может привести к появлению дополнительных максимумов рассеяния.

9.2.4. Особенности рассеяния электронов

В соответствии с принципом де-Бройля электрон проявляет волновые свойства, и *длина волны* электрона λ определяется импульсом $p = mv$:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \qquad (9.57)$$

где h – постоянная Планка, m, v, E – масса, скорость и кинетическая энергия электрона. Для электрона, ускоренного полем с разностью потенциалов U, $E = eU$ и

$$\lambda = \frac{12{,}3}{\sqrt{U + 10^{-6}U^2}}, \qquad (9.58)$$

где λ измеряется в ангстремах, а U – в вольтах.

Если U = 150 В, λ = 1 Å, то это соответствует *дифракции медленных электронов* (ДМЭ) или в английской аббревиатуре – *LEED* (low energy electron diffraction). При обычно применяемых в электронографии напряжениях 50–100 кВ длина волны электрона находится в пределах 0,03–0,08 Å, что соответствует *дифракции быстрых электронов* или в английской литературе – *HEED* (high energy electron diffraction).

Упругое рассеяние электронов связано с их движением в поле электростатического потенциала атомов. Доля упругого рассеяния повышается с увеличением атомного номера, а *неупругого* – уменьшается (рис. 9.40).

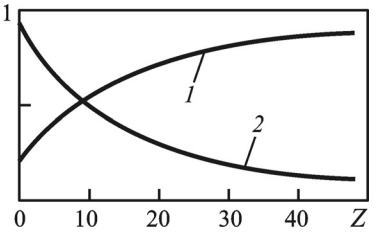


Рис. 9.40. Доля упругого (*1*) и неупругого (*2*) рассеяний электронов в зависимости от атомного номера Z

Электрический потенциал в некоторой точке атома складывается из положительного потенциала от ядра и отрицательного потенциала от электронной оболочки.

Общее выражение для атомной функции рассеяния любого типа излучения получается через преобразование Фурье распределения вещества, рассеивающего данное излучение. Если для рентгеновских лучей это распределение электронной плотности $\rho(\boldsymbol{r})$, то для рассеяния электронов – распределение электрического потенциала $\varphi(\boldsymbol{r})$:

$$f_{\text{р}}(\boldsymbol{S}) = \int\limits_{v_{\text{ат}}} \rho(\boldsymbol{r}) \exp(-2\pi i\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}v_{\text{ат}}; \tag{9.59}$$

$$f_{\text{э}}(\boldsymbol{S}) = P \int\limits_{v_{\text{ат}}} \varphi(\boldsymbol{r}) \exp(-2\pi i\, \boldsymbol{S}\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}v_{\text{ат}}, \tag{9.60}$$

где $P = 2\pi me/\mathrm{h}^2$.

Амплитуда рассеяния электронов $f_{\text{э}} = 10^{-8}$ см, что на три порядка больше амплитуды рассеяния рентгеновских лучей (а интенсивность в 10^6 раз).

Поскольку рассеяние электронов связано с распределением электрического потенциала, сравнительно медленно падающим с удалением от заряда, то амплитуда рассеяния электрона резко зависит от направления.

Зависимость $f_{\text{э}}$ от атомного номера Z оказывается различной в разных интервалах $\sin\theta/\lambda$: при больших значениях $\sin\theta/\lambda$ $f_{\text{э}}$ пропорционально Z, при малых значениях $\sin\theta/\lambda$ зависимость менее сильная, что создает более благоприятные условия для обнаружения легких атомов, чем в случае рассеяния рентгеновских лучей; в среднем $f_{\text{э}} \sim Z^{2/3}$. Глубина проникновения электронов в вещество в зависимости от энергии составляет $10 - 10^3$ Å.

Показатель преломления электронов $\eta > 1$.

9.2.5. Особенности рассеяния нейтронов

В нейтронографии обычно применяют тепловые нейтроны, средняя кинетическая энергия которых равна $E = 3\mathrm{k}T_m/2$, где T_m – абсолютная температура замедлителя в ядерном реакторе (рис. 9.41).

Такие нейтроны характеризуются в соответствии с формулой (9.57) длиной волны

$$\lambda = \frac{\mathrm{h}}{\sqrt{3m\mathrm{k}T_m}}, \tag{9.61}$$

где m – масса нейтрона. Для температуры замедлителя $T_m \sim 300$ К длина волны нейтрона $\lambda = 1{,}8$ Å, энергия нейтрона $E = 0{,}025$ эВ, а скорость нейтрона $\sim 10^8$ м/с. К тепловым нейтронам относят нейтроны с энергией $E \sim 0{,}5 - 5 \cdot 10^{-3}$ эВ.

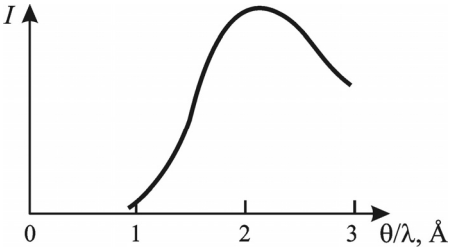


Рис. 9.41. Спектральный состав нейтронного потока из теплового реактора

Нейтроны упруго (когерентно) рассеиваются на ядрах атомов, при этом наблюдается как *потенциальное*, так и *резонансное* рассеяние. В первом случае фаза рассеянной волны изменяется на π. В случае резонансного рассеяния фаза рассеянной нейтронной волны совпадает с фазой падающей волны. Для большинства ядер преобладает потенциальное рассеяние, в этом случае амплитуду рассеяния принято считать положительной. Для ядер с преобладанием резонансного рассеяния амплитуда принимается отрицательной.

Амплитуда ядерного рассеяния нейтронов $b_н$ имеет величину порядка размера ядра, т.е. $b_н \sim 10^{-14}$ м, и измеряется в единицах Ферми ($1\,f = 10^{-15}$ м). Из-за малого размера рассеивающего ядра амплитуда ядерного рассеяния нейтронов $b_н$ не зависит от угла рассеяния (т.е. от $\sin\theta/\lambda$). Нет определенной связи между $b_н$ и атомным номером (рис. 9.42).

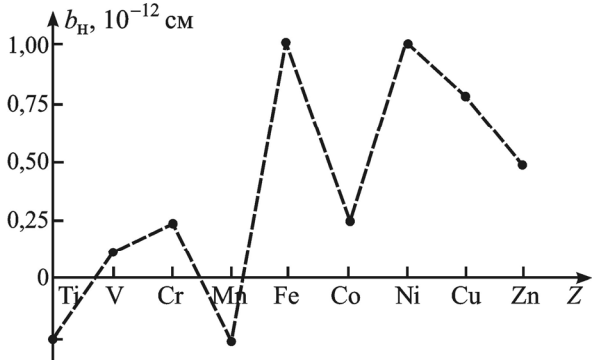


Рис. 9.42. Изменение амплитуды ядерного рассеяния $b_н$ для некоторых наиболее распространенных элементов

Более того, изотопы одного и того же элемента имеют различные значения $b_н$. Например, для водорода ^{1}H $b_н = -3{,}74\,f$, дейтерия ^{2}D $b_н = +6{,}67 \cdot f$, а для ^{58}Ni, ^{60}Ni и ^{62}Ni амплитуды ядерного рассеяния равны соответственно 14,4; 2,8 и $-8{,}7 \cdot f$. Элементы, сильно различающиеся по Z (например, C и Ta), характеризуются близким значением $b_н$ (6,6 и $7{,}0 \cdot f$ соответственно).

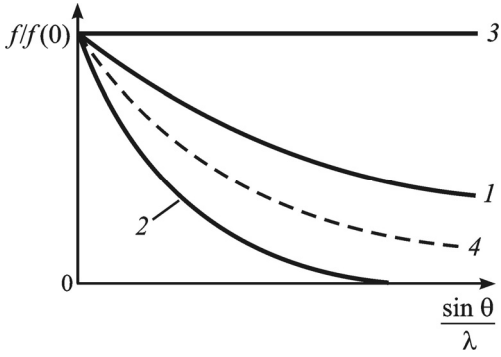


Рис. 9.43. Зависимость атомной функции $f/f(0)$ рассеяния от $\sin\theta/\lambda$ для: *1* – рентгеновских лучей; *2* – быстрых электронов; *3* – ядерного рассеяния нейтронов; *4* – магнитного рассеяния нейтронов

Нейтрон, обладая собственным магнитным моментом (спином), взаимодействует с нескомпенсированными спинами электронов, т.е. испытывает так называемое *магнитное рассеяние*. Амплитуда этого рассеяния $b_н^м$ зависит от взаимной ориентации магнитного момента атома и спина нейтрона. Амплитуда положительна при параллельном их положении и отрицательна при антипараллельном. По порядку величины $b_н^м$ совпадают с $b_н$. С увеличением $\sin\theta/\lambda$ величина $b_н^м$ уменьшается сильнее, чем функция атомного рассеяния рентгеновских лучей (рис. 9.43).

Кроме того, имеют место эффекты поглощения, неупругого когерентного и некогерентного рассеяния.

Показатель преломления нейтронов $\eta < 1$, причем для ультра холодных нейтронов ($E < 10^{-7}$ эВ, $\lambda \sim 900$ Å) критический угол полного внешнего отражения $\theta_c \sim 90°$. Это открывает возможности создание на основе зеркальной оптики *нейтроноскопического* метода исследования материалов.

Сравнение некоторых параметров рассеяния атомом рентгеновских лучей, электронов и нейтронов приведено в табл. 9.6.

Таблица 9.6

Параметры рассеяния атомом рентгеновских лучей, электронов и нейтронов

Параметр	Излучение		
	Рентгеновское	Электронное (U = 100 кВ)	Нейтронное
Амплитуда атомного (ядерного) рассеяния, см	$10^{-10} – 10^{-11}$	10^{-8}	10^{-12}
Глубина проникновения, мм	$(1÷5)\cdot10^{-1}$	$(2÷5)\cdot10^{-4}$	10÷20
Минимальная толщина слоя вещества, достаточная для наблюдения дифракции, мм	$10^{-3} – 10^{-4}$	$10^{-5} – 10^{-6}$	1÷10
Относительная интенсивность дифракционных максимумов	1	$10^{5} – 10^{6}$	$10^{-2} – 10^{-3}$

На рис. 9.44 показаны сравнительные зависимости длины волны фотонов, электронов и нейтронов от энергии частицы.

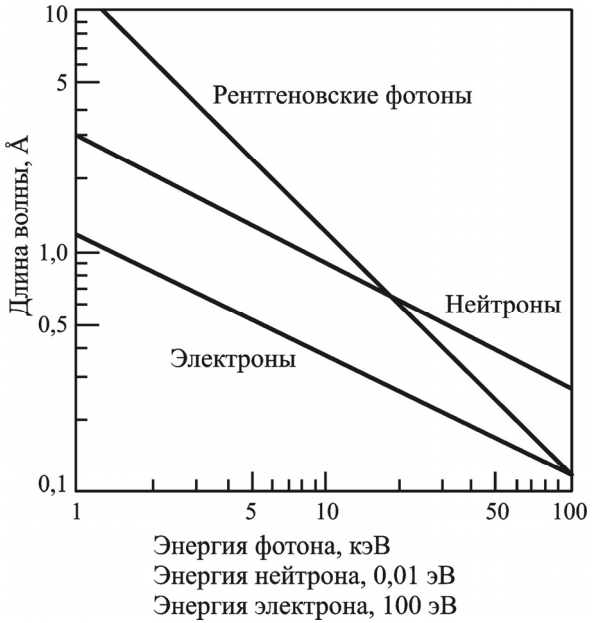


Рис. 9.44. Зависимость длины волны для фотонов, электронов и нейтронов от энергии частицы

9.3. Рентгенотехника и способы регистрации рентгеновского излучения

9.3.1. Рентгеновские трубки

Главным источником рентгеновских лучей исторически была и остается рентгеновская трубка. Как указывалось выше, рентгеновские лучи возникают при торможении быстрых заряженных частиц. Обычно для получения рентгеновских лучей используют электроны, так как для их ускорения требуется меньшая напряженность электрического поля, чем для других заряженных частиц.

По принципу получения свободных электронов рентгеновские трубки делятся на трубки с *горячим катодом* (свободные электроны получают в результате термоэлектронной эмиссии) и с *холодным катодом* (свободные электроны вылетают с поверхности под действием электрического поля). Трубки обоих типов бывают отпаянными (с постоянным вакуумом) и разборными (с переменным вакуумом). Наиболее широко используются отпаянные трубки.

Рентгеновские трубки состоят из стеклянной колбы и обычно двух электродов – катода и анода. Трубка откачивается до высокого вакуума (10^{-7}–10^{-8} мм рт. ст. и выше). Катод трубки состоит из нити накала и фокусирующего колпачка. Формы нити накала и колпачка зависят от того, какую форму фокусного пятна желательно иметь на аноде трубки – круглую или линейную. В трубках с круглым фокусом нить накала выполняется в виде плоской спирали, в трубках с линейным фокусом – в виде цилиндрической спирали. Линейный фокус особенно удобен, так как при выпуске рентгеновских лучей под малым углом к плоскости зеркала анода сильно возрастает кажущаяся интенсивность фокусного пятна; и в то же время его проекция в направлении, перпендикулярном к оси трубки, имеет малую величину. Эффективные размеры фокусного пятна определяют оптические свойства рентгеновской трубки. Так, при просвечивании какого-либо объекта наблюдаемое изображение тем резче, чем меньше размеры фокуса рентгеновской трубки. Трубки с большим размером фокуса называют *тупофокусными*, с малым – *острофокусными*.

Анод рентгеновской трубки сильно нагревается под действием бомбардирующих электронов, так как ~99 % их энергии переходит

в тепло. Материал анода должен удовлетворять требованиям, которые нельзя совместить в одном материале: иметь хорошую теплопроводность, низкую упругость паров и малую химическую активность. Поэтому анод делают комбинированным: в медное тело анода впаивают зеркало из ряда металлов. При нормальных условиях анод рентгеновской трубки непрерывно охлаждается. Существует несколько способов охлаждения рентгеновских трубок, особенно широко применяется водяное и масляное охлаждение.

Серийно выпускаются рентгеновские трубки для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа, промышленной рентгенодефектоскопии, медицинского просвечивания и терапии.

Условное обозначение типов рентгеновских трубок представляет собой комбинацию чисел и букв. Первое число обозначает предельно допустимую мощность трубки в киловаттах. Далее идут буквы, из которых первая означает защиту от рентгеновских лучей, вторая – назначение трубки, третья – тип охлаждения. Например, первая буква означает трубку: Р – с защитой от рентгеновских лучей; Б – для работы в защитном кожухе с защитой от рентгеновских лучей и электрически безопасную. Вторая буква означает трубку, предназначенную: С – для структурного анализа; Х – спектрального анализа; П – просвечивания материалов; Д и Т – медицинской диагностики и терапии. Третья буква означает вид охлаждения: В – водяное; М – масляное; К – воздушное радиаторное. За буквой идет число, указывающее номер типа трубки в данной группе. Последнее число дает предельно допустимое анодное напряжение в киловольтах

Трубки для рентгеноструктурного анализа обычно имеют малые размеры фокуса. Это объясняется тем, что в рентгеноструктурном анализе пользуются узким диафрагмированным пучком лучей, и уменьшение площади фокуса увеличивает интенсивность этого пучка. Охлаждение анода – проточное водяное, анод трубки обычно заземляется. Зеркала анодов этих трубок делают из Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ag, W. Применение различных материалов для зеркал анодов объясняется необходимостью иметь характеристическое излучение с различными длинами волн.

Плоскость зеркала анода в трубках для структурного анализа располагается перпендикулярно к оси анода, что позволяет выводить пучки рентгеновских лучей через несколько окон. В связи с

тем, что в рентгеноструктурном анализе используют длинноволновое характеристическое излучение (с длиной волны > 1 Å), окна для вывода пучков делают из вакуумноплотного металлического бериллия. Фокус таких трубок бывает линейным или круглым. В первом случае трубки имеют два-три окна, во втором – четыре.

Промышленность выпускает несколько моделей трубок для структурного анализа, в основном с линейным фокусом различных размеров и с различной мощностью. На рис. 9.45 приведена схема рентгеновской трубки для структурного анализа 0,8БСВ-11, имеющей линейный фокус (0,04×8 мм^2) и два окошка выпуска рентгеновских лучей.

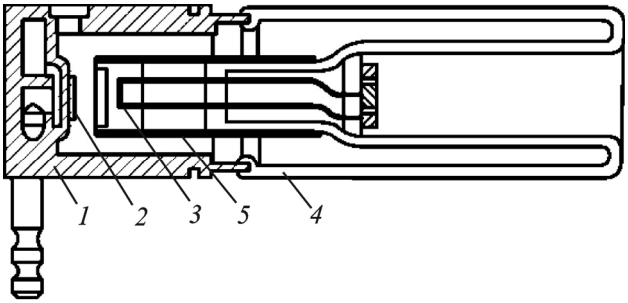


Рис. 9.45. Схема рентгеновской трубки для структурного анализа:
1 – металлический анод; *2* – зеркало анода; *3* – нить накала;
4 – стеклянная часть; *5* – фокусирующий колпачок

Острофокусные рентгеновские трубки. В некоторых методиках рентгеновского анализа необходимы трубки с особо острым фокусом. К числу их относится трубка БСВ-5. Высокое напряжение в этой трубке прикладывается между анодом трубки и сеточным цилиндром (анод трубки изолирован от корпуса и находится под высоким положительным потенциалом). На нити накала поддерживается небольшой потенциал (+50 В) относительно сеточного цилиндра, обеспечивающий за счет электростатической фокусировки электронов получение круглого фокуса размером ~40 мкм. Предельная удельная нагрузка за счет лучших условий теплоотвода в острофокусных трубках составляет ~17 кВт/мм^2, что примерно в 10^3 раз выше, чем у стандартных трубок для структурного анализа.

Для получения широкорасходящихся пучков используют трубки, у которых анодом служит металл, напыленный на бериллий окна, расположенного на торце трубки. За счет электростатической и электромагнитной фокусировки добиваются получения фокуса диаметром ~10 мкм.

Трубки с вращающимся анодом. Для получения минимального размера фокуса при большой мощности созданы трубки с вращающимся анодом. Представляет интерес трубка RU-1500 мощностью 90 кВт: анод в виде усеченного конуса вращается со скоростью 9000 об/мин, ток 1500 мА, размер фокусного пятна 1×10 мм (рис. 9.46).

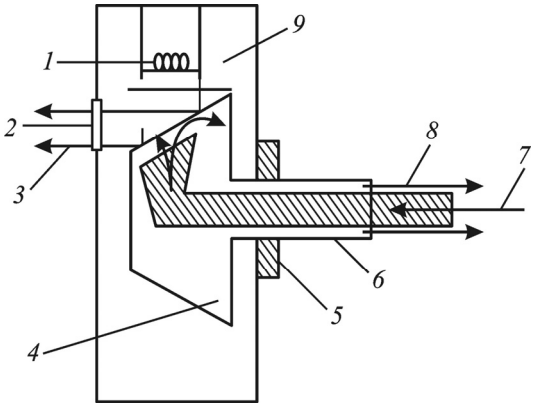


Рис. 9.46. Схема рентгеновской трубки с вращающимся анодом:
1 – нить катода;
2 – берилливое окно;
3 – рентгеновские лучи;
4 – поверхность анода;
5 – вакуумное уплотнение;
6 – вал анода;
7 – вход воды;
8 – выход воды;
9 – вакуумная камера

Трубка с вращающимся анодом является намного более сложным источником по сравнению с отпаянной рентгеновской трубкой. Во-первых, вращающийся анод при скорости в несколько тысяч оборотов в минуту должен обеспечивать стабильность положения фокуса в пространстве с микронной точностью. Во-вторых, необходимо поддерживать высокий вакуум с помощью автономных вакуумных насосов.

9.3.2. Монохроматоры, рентгеновская оптика

Для монохроматизации рентгеновского излучения используются *кристаллы-монохроматоры*. По сравнению со сбалансированными фильтрами кристаллические монохроматоры обеспечивают большую спектральную чистоту излучения и лучшее соотношение

пик/фон, хотя мощность излучения после монохроматора меньше, чем при работе с фильтрами в тех же условиях.

Важными параметрами кристаллов-монохроматоров являются *спектральное разрешение* и *отражательная способность* (*эффективность*).

Спектральное разрешение равно отношению выделяемого интервала длин волн $\Delta\lambda$ к длине волны λ или полуширине кривой отражения – β. Наилучшим спектральным разрешением обладают монохроматоры из монокристаллов кремния и германия с отражающей плоскостью (111), для которых $\beta \sim 10''$. Среди используемых на практике монохроматоров наихудшим спектральным разрешением обладает графит, для которого $\beta = 0{,}52°$. Это объясняется тем, что графитовый монохроматор в отличие от других кристаллических монохроматоров является текстурированным поликристаллом, а не монокристаллом. Такой графит получают на подложке путем отжига пиролитического графита под давлением. В результате образуются поликристаллы, у которых плоскости (0001) располагаются параллельно поверхности подложки.

Другой важнейшей характеристикой кристалла-монохроматора является *отражательная способность*, которая характеризуется отношением энергии рентгеновского излучения, рассеянного кристаллом в область углов вблизи дифракционного максимума, к угловой плотности энергии падающего излучения. По этой характеристике графит является наилучшим монохроматором. Так, отражательная способность 0002 пиролитического графита для линии Cu-K_α в 10 раз превосходит отражательную способность 200 одного из наиболее эффективных монохроматоров LiF.

Требования к технике монохроматизации в лабораторных дифрактометрических установках и при работе с синхротронным пучком несколько отличаются. В лабораторных дифрактометрах используется характеристическое излучение рентгеновской трубки, интенсивность которого в тысячи раз превышает интенсивность непрерывного спектра. В этом случае от монохроматора не требуется особенно высокого спектрального разрешения, главное, чтобы монохроматор имел высокую отражательную способность. Поэтому широко применяются однокристальные монохроматоры из пиролитического графита, обладающие очень высокой отражательной способностью, но имеющие большую мозаичность и, следователь-

но, сравнительно низкую разрешающую способность по длине волны. Кроме того, при работе с характеристическим излучением интенсивность высших гармоник, которые проходят через монохроматор, обусловлена лишь непрерывным спектром и поэтому пренебрежимо мала по сравнению с интенсивностью характеристического излучения.

При работе на синхротронном излучении монохроматор должен выделить очень узкую полосу с нужной длиной волны и спектральным разбросом не более ширины характеристической спектральной линии (т.е. $\Delta\lambda/\lambda \sim 0{,}001$–$0{,}002$). По этой причине для отбора монохроматического излучения из синхротронных пучков используют совершенные кристаллыгермания и кремния. Относительное спектральное разрешение $\Delta\lambda/\lambda$ этих кристаллов составляет $\sim 10^{-4}$, энергетическое разрешение $\sim 1{,}2$ эВ при длине волны 1 Å. Необходимо отметить, что ширина пиков уменьшается с уменьшением межплоскостного расстояния: для кремния на длине волны 1,54 Å для отражения 111 $\Delta E/E = 1{,}41 \cdot 10^{-4}$, тогда как для 311 $\Delta E/E = 0{,}29 \cdot 10^{-4}$. Из-за отличия коэффициента преломления рентгеновских лучей от единицы положение наблюдаемого пика сдвинуто относительно идеального брэгговского угла. Этот эффект используется для подавления интенсивности высших гармоник.

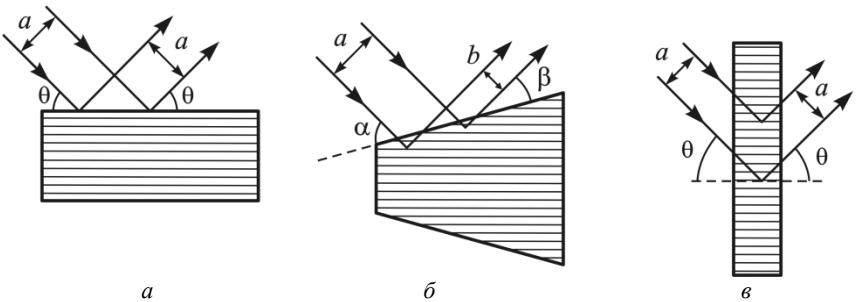
Характеристики некоторых кристаллов, используемых в качестве монохроматоров, приведены в табл. 9.7

Таблица 9.7

Характеристики кристаллов-монохроматоров

Кристалл	Индексы отражения *HKL*	Межплоскостное расстояние, d_{hkl}, Å
LiF	200	2,0086
Ge	111	3.2665
Si	111	3,1353
C (пирографит)	0002	3,354
SiO_2 (кварц)	$10\bar{1}0$	3,343

Геометрия монохроматоров. В большинстве случаев используют *плоские* кристаллы-монохроматоры (рис. 9.47,*а*), у которых отражающие плоскости параллельны поверхности кристалла (симметричные отражения по Брэггу).



а *б* *в*

Рис. 9.47. Схемы кристаллов-монохроматоров:
а – плоский монохроматор с геометрией по Брэггу;
б – концентрирующий с асимметричным отражением по Брэггу;
в – симметричный с геометрией Лауэ на просвет

Такие монохроматоры из кристаллов высокого совершенства формируют строго параллельные пучки. Причем при отражении размеры сечения пучка не изменяются. Подобные монохроматоры широко применяются в рентгенооптических системах дифрактометров и спектрометров.

При использовании *концентрирующих* монохроматоров (рис. 9.47,*б*) интенсивность пучка возрастает в 1,5–2 раза за счет сжатия в пропорции sinα/sinβ. Если пучок направить в противоположном направлении, то эту схему применяют для изучения топографии поверхности кристалла.

В некоторых случаях используют схему монохроматизации на просвет по Лауэ, когда отражающие плоскости перпендикулярны поверхности (рис. 9.47,*в*). В этом случае благодаря экранированию кристаллом происходит частичная фильтрация от рассеянного излучения.

Однако отражающая способность плоского монохроматора мала, поскольку он отражает только часть расходящегося пучка рентгеновских лучей. Отражающую способность можно существенно увеличить при использовании фокусирующих монохроматоров.

Фокусирующие монохроматоры. В основе фокусировки лежит известная теорема о равенстве вписанных углов, опирающихся на общую хорду. В геометрии фокусировки по Иоганну фокусирующая окружность с радиусом R касается изогнутого монокристалла, у которого отражающая плоскость изогнута вместе со всем

кристаллом по цилиндрической поверхности с радиусом $2R$ (рис. 9.48,*а*).

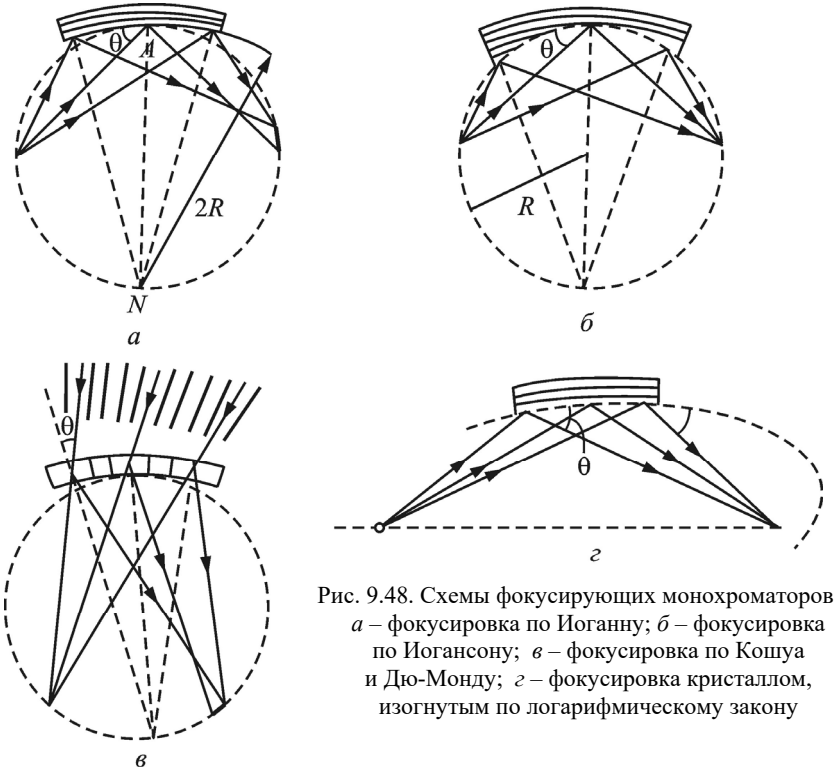


Рис. 9.48. Схемы фокусирующих монохроматоров: *а* – фокусировка по Иоганну; *б* – фокусировка по Иогансону; *в* – фокусировка по Кошуа и Дю-Монду; *г* – фокусировка кристаллом, изогнутым по логарифмическому закону

Как видно из приведенной схемы, в данном случае выполняется только одно условие фокусировки: нормали к отражающим плоскостям сходятся в одной точке N фокусирующей окружности. Второе условие фокусировки не выполняется: отражающие точки поверхности кристалла, кроме точки A, не лежат на фокусирующей окружности.

В фокусировке по Иогансону, кроме упругого изгиба кристалла по радиусу $2R$, дополнительно делается вышлифовка по радиусу фокусирующей окружности R (рис. 9.48,*б*). Данный монохроматор обладает большой светосилой и резкостью фокусировки, но существенно сложнее в изготовлении.

Для фокусировки более жесткого рентгеновского излучения (0,6–1,7 Å) используется фокусировка по Кошуа. Первичный пучок рентгеновских лучей проходит через щель Соллера, состоящую из расположенных веерообразно тонких металлических пластинок, продолжения которых сходятся на фокусирующей окружности, и после отражения от плоскостей кристалла, изогнутого по радиусу $2R$, фокусируется на окружности радиуса R (рис. 9.48,*в*). Если пучок направить в противоположном направлении, то эту схему применяют во флуоресцентном рентгеноспектральном анализе (схема Дю-Монда).

Монохроматор с кристаллом, упруго изогнутым по логарифмической спирали (спираль Бернулли), как и монохроматор Иогансона, дает острую фокусировку монохроматизированного пучка, но не требует прецизионной механической обработки кристалла (рис. 9.48,*г*).

Двухкристальный монохроматор. Принцип действия двухкристального монохроматора с параллельной установкой двух одинаковых кристаллов показан на рис. 9.49.

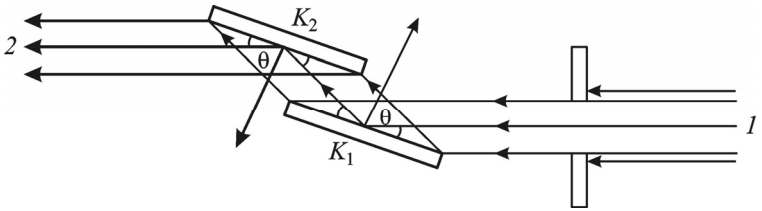


Рис. 9.49. Принципиальная схема хода лучей в двухкристальном монохроматоре: *1* – первичный пучок синхротронного излучения; *2* – монохроматизированный пучок рентгеновских лучей; K_1,K_2 – одинаковые кристаллы-монохроматоры

Такая схема расположения кристаллов называется бездисперсионнойсхемой дифракции ($+n$, $-n$) или установкой кристаллов (+1, –1). Эта схема широко используется при монохроматизации синхротронного излучения, поскольку из-за поляризации пучка в горизонтальной плоскости и для исключения влияния поляризационного множителя плоскость дифракции располагают вертикально, и при отражении от второго кристалла пучок не выходит из горизонтальной плоскости.

Возможности двухкристального монохроматора расширяются, если каждый кристалл поворачивать независимо. Тогда появляется

возможность фильтрации высших гармоник. Поскольку ширина кривых качания совершенных кристаллов убывает с ростом порядка отражения и гармоники смещены в сторону уменьшения брэгговского угла, то небольшое отклонение второго кристалла от точного брэгговского положения (на угол ~1″) значительно уменьшает интенсивность отражений высшего порядка почти без ослабления интенсивности основного отражения. Этот метод известен как метод разъюстировки второго кристалла в двухкристальном монохроматоре, и им часто пользуются для борьбы с высшими гармониками при работе на синхротронном излучении.

Рентгеновская оптика. В последние годы наряду с обычной монокристальной оптикой брэгговского отражения разработаны рентгеновские *зеркала полного внешнего отражения*. Критический угол полного внешнего отражения θ_c (в мрад) выражается простой формулой

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad \text{или} \quad \theta_c = 0{,}234\lambda\sqrt{\rho Z/A}\,, \qquad (9.62)$$

где A – атомная масса, Z – атомный номер, ρ – плотность отражающего материала в г/см^3, λ – длина волны в нм. Поскольку $(Z/A)^{1/2}$ для элементов Периодической таблицы мало изменяется, то критический угол оценивается по простой формуле $\theta_c = 0{,}16\ \lambda(\rho)^{1/2}$. По этой причине рентгеновские зеркала часто покрывают тяжелыми металлами, такими как золото или платина, чтобы максимально увеличить угол скользящего падения и уменьшить общую длину зеркала, необходимую для захвата всего сечения пучка синхротронного излучения. Хотя отражательная способность близка к единице, углы полного внешнего отражения очень малы и измеряются минутами.

Новый этап отражательной рентгеновской оптики связан с развитием технологии создания *многослойных тонкопленочных структур* (МТПС). Рентгеновские оптические элементы на основе синтетических многослойных тонкопленочных структур применяются в качестве монохроматоров и коллиматоров, как на пучках синхротронного излучения, так и во многих лабораторных рентгеновских установках, включая спектрометры, томографы и т.п.

Рентгеновский отражатель на основе МТПС представляет собой стопку из ряда чередующихся тончайших слоев материалов с высоким и низким показателями преломления (рис. 9.50).

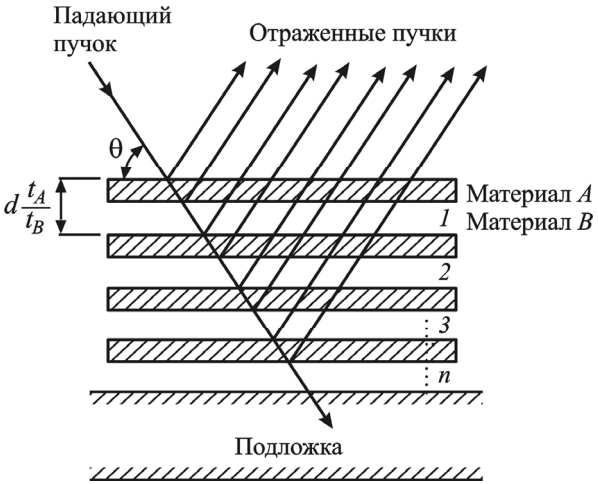


Рис. 9.50. Схема многослойного рентгеновского отражателя

Такая структура обладает трансляционной периодичностью с периодом

$$d = t_A + t_B \tag{9.63}$$

и при попадании на нее рентгеновских лучей – вследствие разницы показателей преломления n_A и n_B слоев A и B – действует как брэгговский монокристальный монохроматор из одномерного искусственного кристалла. Фактически МТПС является набором параллельных рентгеновских зеркал (слои A с высоким Z), разделенных промежутками из прозрачного для рентгеновских лучей материала (слои B с низким Z). Толщины слоев пленочной структуры подбираются так, чтобы разность хода лучей, отраженных от последовательной пары слоев, равнялась длине волны рентгеновских лучей.

Принцип усиливающего действия многослойной пленочной структуры в качестве рентгеновского отражателя основан на интерференционном сложении сравнительно слабых зеркальных отражений от многих поверхностей. Коэффициент отражения рентгеновских лучей при углах выше критического угла полного внешнего отражения резко падает, но не становится нулевым, и даже при углах падения лучей в несколько градусов его величина остается $\sim 10^{-3}$–10^{-4}. Если заставить падающий луч отражаться синфазно от стопки полупрозрачных зеркал, то складываются не интенсивности

отражений, а амплитуды электромагнитных волн, и тогда при совпадении фаз отражений даже со столь малым коэффициентом отражения получают суммарную отражательную способность от МТПС, равную единице, если отражение произойдет от 30–100 поверхностей!

С помощью МТПС со слоями W и B_4C удается получить отражательную способность около 84 % при угле падения больше градуса, т.е. почти в 3 раза больше, чем θ_c для вольфрама.

Синтетические многослойные тонкопленочные покрытия получают с использованием электронно-лучевого, магнетронного и лазерного напыления на подложку тяжелых металлов (W, Re, Mo, Au, Ru, Ti, Ni) в сочетании со слоями легких элементов (C, Be, B, Si) или прозрачных для рентгеновских лучей химических соединений, например, B_4C. Толщина слоев составляет ~ 15–100 Å, а их количество – 50–200.

Френелевская дифракционная оптика – зонные пластинки. Для субмикронной фокусировки пучков рентгеновских лучей от источников синхротронного излучения используются зонные пластинки, которые в рентгеновском диапазоне являются дифракционными аналогами обычных оптических линз Френеля и обладают наивысшим пространственным разрешением из известных сегодня рентгеновских элементов.

Для фокусировки рентгеновских лучей разработаны зонные пластинки Френеля и зонные пластинки Брэгга–Френеля. Зонная пластинка Френеля представляет собой искусственную микроструктуру с концентрически расположенными чередующимися кольцевыми рентгеновски прозрачными и поглощающими или преломляющими областями разной ширины.

Подобные пластинки изготавливаются в виде тонких мембран из карбида и нитрида кремния толщиной от долей мкм до нескольких мкм. Радиус и ширина активных кольцевых зон пластинки меняется по определенному закону. Радиус последней зоны составляет 1–2 мм с точностью до десятков ангстрем, а ширина последней зоны достигает 100 Å.

Брэгг-френелевская оптика обеспечивает фокусировку рентгеновских лучей диапазона 6–60 кэВ до 1×5 мкм^2. Интересной особенностью зонной пластинки является возможность управления фокусировкой и яркостью фокусного пятна с помощью воздей-

ствия ультразвуком на подложку структуры. Так можно изменять размер фокуса и его яркость в несколько раз, что полезно, например, при рентгеновских исследованиях локальной структуры материалов.

Преломляющая оптика – рентгеновские линзы. В последние годы разрабатываются и проходят испытания рентгеновские преломляющие линзы, похожие по действию на обычные оптические фокусирующие линзы.

Идея рентгеновских преломляющих линз заключается в следующем. Показатель преломления рентгеновских лучей немного меньше единицы, причем вакуум и газы для рентгеновских лучей оказываются более плотными средами, чем твердое тело. Поэтому рентгеновские лучи по сравнению с обычным светом ведут себя противоположным образом по отношению к преломлению разными средами. Если свет фокусируется двояковыпуклой стеклянной линзой, попадая в нее из воздуха или вакуума, то рентгеновские лучи фокусируются двояковыпуклой вакуумной полостью, попадая в нее из стекла.

Первая испытывавшаяся фокусирующая линза представляла собой ряд из 30 цилиндрических отверстий диаметром 0,3 мм, параллельно просверленных в блоке из алюминия (рис. 9.51).

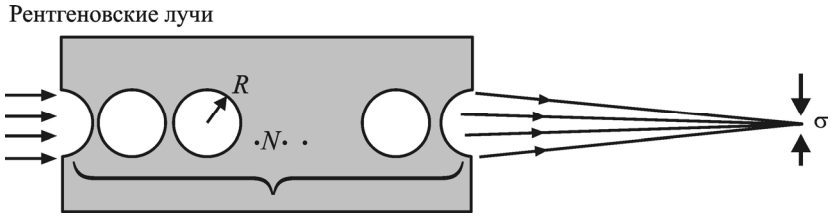


Рис. 9.51. Схема фокусировки пучка параллельных рентгеновских лучей преломлением на ряде из N цилиндрических полостей в среде

С помощью этой линзы удалось сфокусировать параллельный пучок рентгеновских лучей с энергией 14 кэВ в пятно размером $\sigma = 8$ мкм на расстоянии 1,8 м от линзы.

Основная область применения подобных линз – получение концентрированных микропучков рентгеновских фотонов для рентгеновской микродифракции, микроскопии и других методов рентгеновского исследования микрообъемов вещества.

9.3.3. Методы регистрации рентгеновских лучей

Методы регистрации рентгеновских лучей можно разделить на *электронные*, когда поглощенные рентгеновские фотоны создают в активной среде детектора электрические заряды, которые могут измеряться и пересчитываться в интенсивности фотонов, и *фотографические*, где поглощенные материалом рентгеновские кванты создают почернение фотоэмульсии, плотность которого можно в дальнейшем сопоставить с интенсивностью рентгеновских лучей. Каждый из этих способов регистрации рентгеновских лучей находит свое применение в рентгеновской технике, хотя применение фотографических методов постоянно снижается. Электронные методы позволяют автоматизировать процесс измерений, проводить их дистанционно, повысить производительность и точность измерений.

Ионизационные детекторы. Ионизационные детекторы составляют самый обширный класс детекторов, применяемых для регистрации рентгеновских лучей.

Рентгеновские лучи, проходя через газ, ионизуют его молекулы, в результате чего образуется одинаковое число ионов различного знака. Положительные и отрицательные ионы находятся в беспорядочном движении и при столкновении в результате процесса *рекомбинации* нейтрализуются. При постоянной интенсивности рентгеновских лучей число пар ионов N_i, образующихся в единицу времени, равно числу пар рекомбинирующих ионов, т.е. $N_i = N_r$.

Рассмотрим процесс ионизации в поле плоского конденсатора при постепенном увеличении напряженности поля (рис. 9.52).

При наличии электрического поля возникающие ионы начинают двигаться к соответствующим электродам. Ионы, достигшие электродов, нейтрализуются, и во внешней цепи появляется ток. Ионизационный ток i определяется выражением $i = e(N_i - N_r)$, где e – заряд электрона, $(N_i - N_r)$ – число ионов, приходящих на электрод в единицу времени.

При увеличении напряженности поля, определяемой разностью потенциалов на обкладках конденсаторов U, скорость ионов увеличивается, и возрастает вероятность достижения ионом соответствующего электрода без рекомбинации, и, следовательно, ионизационный ток увеличивается. При напряжении $U \geq U_1$ рекомбинация

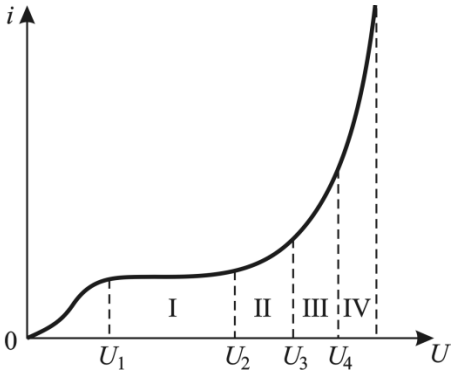


Рис. 9.52. Вольт-амперная характеристика газоразрядного счетчика:
I – область насыщения; II – область полной пропорциональности; III – область неполной пропорциональности;
IV – область равных импульсов

становится ничтожной, ионизационный ток достигает насыщения и определяется числом ионов, образовавшихся в единицу времени $i_{\text{нас}} = eN_i$.

Дальнейшее увеличение напряжения до $U = U_2$ не вызывает увеличения ионизационного тока, возрастает лишь скорость ионов. При $U \geq U_2$ скорость ионов становится достаточной для ионизации молекул газа через столкновение (*ударная ионизация*), и ток начинает возрастать с увеличением напряжения за счет так называемого *газового усиления*.

В области $U_2 \leq U \leq U_3$ наблюдается линейная зависимость между коэффициентом газового усиления и энергией рентгеновского кванта (область полной пропорциональности).

При $U \geq U_3$ наблюдается нарушение линейности газового усиления (область неполной пропорциональности). Наконец, при $U \geq U_4$ в случае прохождения между электродами фотона с энергией, достаточной для образования хотя бы одной пары ионов, возникает лавинный разряд. Эта область носит название области *равных импульсов*, т.е. прохождению рентгеновских квантов с различной энергией отвечают одинаковые импульсы тока. Дальнейшее повышение напряжения приводит к возникновению *самостоятельного разряда*.

Ионизирующее действие рентгеновских лучей используют для их регистрации. Применяют приборы в различных областях газового разряда: ионизационные камеры – в области насыщения; пропорциональные счетчики – в режиме полной пропорциональности; газоразрядные счетчики – в области равных импульсов.

Ионизационные камеры работают в режиме насыщения и используются для абсолютных измерений дозы рентгеновского излучения.

Дозиметрия рентгеновского излучения. За единицу *экспозиционной дозы* рентгеновского излучения принимают такое количество рентгеновского излучения, при прохождении которого через 1 кг сухого атмосферного воздуха образуются ионы, несущие электрический заряд каждого знака, равный 1 Кл. Единица измерения – *кулон на килограмм* (Кл/кг).

Сухой атмосферный воздух – это воздух, по составу соответствующий воздуху в приземном слое атмосферы и имеющий плотность 1,293 кг/м^3.

На практике и в научной литературе распространена внесистемная единица *рентген* (Р), соответствующая экспозиционной дозе в 1 см^3 сухого воздуха. Связь между указанными единицами:

1 Р = $2{,}58 \cdot 10^{-4}$ Кл/кг (точно),

1 Кл/кг = $3{,}88 \cdot 10^3$ Р (приближенно).

Мощность экспозиционной дозы – экспозиционная доза, отнесенная к единице времени, единица измерения – Кл/(кг · с) = А/кг.

Поглощенная доза рентгеновского излучения – поглощенная энергия, отнесенная к единице массы облучаемого вещества. Единица измерения поглощенной дозы – *грей* (Гр). Один грей равен поглощенной дозе излучения, соответствующей энергии 1 Дж ионизирующего излучения любого вида, переданной веществу массой в 1 кг.

Значение поглощенной дозы зависит от энергетического состава излучения, состава облучаемого вещества и условий облучения. Поглощенная доза накапливается в поле излучения, ее состав может только возрастать.

Эквивалентная доза – доза, поглощенная в 1 кг живой ткани. Единица измерения – *зиверт* (Зв): 1 Зв = 1 Дж/кг.

До введения системы СИ использовали биологический эквивалент рентгена – *бэр*: 1 бэр = 10^{-2} Зв.

Количественное измерение доз рентгеновского излучения позволило установить предельно допустимые дозы для лиц, работающих с рентгеновскими лучами. Принято считать, что такой предельной дозой при энергии излучения до 3 МэВ является 100 мР в неделю. Эта доза соответствует предельной мощности дозы излучения 2,8 мР/ч при работе в течение 36 ч в неделю. На основании предельно допустимой мощности дозы проводится расчет защитных устройств. Лицам, работающим в рентгеновской лаборатории,

следует помнить об опасности рентгеновского излучения. В результате воздействия рентгеновских лучей на организм возникают ожоги различной степени, нежелательные изменения состава крови и др. Биологическое действие рентгеновских лучей проявляется не сразу: поглощенная доза накапливается в течение некоторого времени. Предельно допустимая доза предусматривает, что биологическое действие рентгеновских лучей не проявляется в течение всей жизни лица, работающего в лаборатории.

В рентгеноструктурном анализе используют длинноволновое рентгеновское излучение, которое представляет для человека еще бóльшую опасность, чем коротковолновое, так как полностью поглощается тканями организма и поэтому производит большее биологическое действие, проявляющееся, главным образом, в ожогах. При установке камер около трубок для структурного анализа следует избегать попадания рук и особенно глаз под пучок лучей. Необходимо также предельно сокращать время пребывания в зоне рассеянного излучения.

Детекторы рентгеновского излучения. В рентгеноструктурном анализе для измерения интенсивности дифракционных максимумов широко используют детекторы, которые при попадании в них излучения дают электрические импульсы. Интенсивность излучения выражается в *скорости счета* (число импульсов в единицу времени).

Детекторы квантов делятся на *газоразрядные* и *твердотельные*. К газоразрядным детекторам относятся пропорциональные и счетчики Гейгера. К твердотельным принадлежат сцинтилляционные и полупроводниковые.

Рабочие возможности детекторов различного типа можно оценить по ряду параметров.

Эффективность детектора определяется отношением числа зарегистрированных квантов к общему числу квантов, прошедших через входное окно детектора, выраженным в процентах. Например, у полупроводниковых детекторов при энергии квантов выше 6 кэВ эффективность близка к 100 %, тогда как при энергиях 2–6 кэВ – несколько меньше. Эффективность пропорциональных детекторов и счетчиков Гейгера зависит от длины волны излучения, поглощающей способности входного окна и вида наполняющего их газа. Для получения высокой эффективности газоразрядные детек-

торы обычно наполняют сильно поглощающими инертными газами (Ar, Kr, Xe).

Временное разрешение. Минимальный промежуток времени, через который детектор после регистрации кванта может зарегистрировать следующий квант, называется *мертвым временем*. Чем меньше мертвое время, тем большее число квантов в единицу времени зарегистрирует детектор. Для пропорциональных, сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов мертвое время составляет 1 мкс, а для счетчиков Гейгера – 150–300 мкс.

Энергетическое разрешение – способность детектора давать электрические импульсы, амплитуда которых пропорциональна энергии поглощенных квантов.

Пропорциональные, сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы обладают энергетическим разрешением. Это позволяет, применяя амплитудные анализаторы, выделять амплитуды, отвечающие квантам определенной энергии.

Можно предположить, что при регистрации моноэнергетического излучения все импульсы напряжения имеют равную амплитуду (рис. 9.53,*а*).

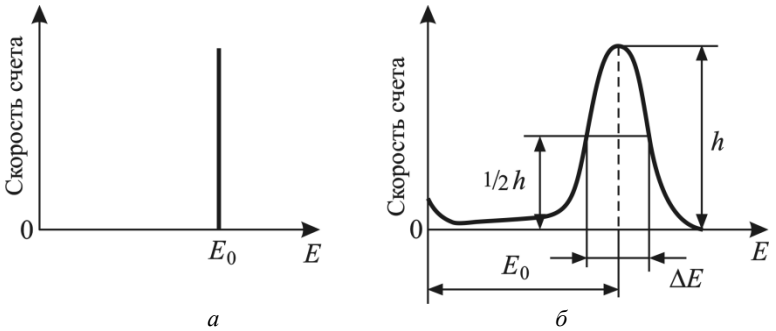


Рис. 9.53. Амплитудный спектр импульсов от источника монохроматических рентгеновских лучей, регистрируемых с помощью детектора идеального (*а*) и реального (*б*)

В действительности (рис. 9.53,*б*) вместо резкой спектральной линии всегда получают распределение импульсов по амплитудам (энергиям), описываемое колоколообразной кривой (амплитудный или энергетический спектр). Полуширина этого распределения ΔE (ширина на половине высоты) определяет разрешающую способность. За величину энергетического разрешения детектора принято

считать ΔE (эВ) или отношение $\eta = (\Delta E/E)$ %. Энергетическое разрешение тем выше, чем меньше η.

Регистрации рентгеновского кванта осуществляется путем фотоэлектрического поглощения, при котором вся энергия рентгеновского кванта переходит в энергию фотоэлектрона и оже-электронов, которые называются *быстрыми электронами*. Быстрые электроны при движении в материале детектора вызывают ионизацию, сцинтилляции или образование пар электрон–дырка в зависимости от типа детектора. Число образовавшихся носителей зависит от $E_{\text{обр}}$ – средней энергии образования носителей заряда.

Процесс испускания, поглощения и регистрации рентгеновских квантов является случайным процессом, описываемым *распределением Пуассона*. В отличие от гауссовского распределения, задаваемого двумя параметрами ($\overline{N}$ – среднее число носителей, σ^2 – дисперсия распределения), распределение Пуассона характеризуется одним параметром $\overline{N}$, а дисперсия распределения равна среднему значению $\sigma^2 = \overline{N}$. Для больших значений N распределение Пуассона близко к нормальному распределению, и поэтому полуширина кривой распределения равна

$$w = 2{,}36\sigma = 2{,}36\sqrt{\overline{N}} \; . \tag{9.64}$$

Для энергетического разрешения имеем

$$\eta = \frac{w}{E} = 2{,}36\frac{\sqrt{\overline{N}}}{\overline{N}} = \frac{2{,}36}{\sqrt{\overline{N}}} \, , \tag{9.65}$$

т.е. энергетическое разрешение увеличивается с ростом числа носителей, образовавшихся при поглощении кванта.

В табл. 9.8 приведено энергетическое разрешение некоторых детекторов при регистрации рентгеновского кванта CuK_α с энергией E = 8,4 кэВ.

В ряде случаев экспериментальные значения энергетического разрешения оказываются лучше расчетных, что связывают с неточностью допущения о независимости событий в процессе образования первичных носителей. Для учета взаимной зависимости актов ионизации вводят коэффициент Ф – *множитель Фано*, тогда

$$w = 2{,}36\sqrt{\Phi\overline{N}} \text{ и } \; \eta = 2{,}36\sqrt{\frac{\Phi}{\overline{N}}} \; . \tag{9.66}$$

Таблица 9.8

Энергетическое разрешение детекторов

Параметры при энергии кванта E = 8400 эВ	Детекторы			
	сцинтилляционный	пропорциональный	полупроводниковый	
			Si(Li)	Ge(Li)
$E_{обр}$, эВ	50	26	3,8	2,9
$\overline{N}$	161	305	2116	–
η, %	70	18	5	3
Ф	0,2	–	0,05	–

На рис. 9.54 приведены амплитудные спектры, соответствующие энергии $E(\mathrm{Fe}K_\alpha)$ = 6,4 кэВ, для различных типов детекторов.

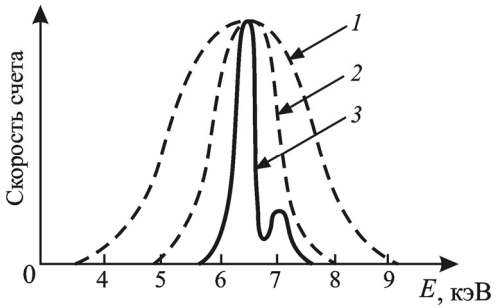


Рис. 9.54. Амплитудный спектр $\mathrm{Fe}K_\alpha$, полученный с помощью детектора:
1 – сцинтилляционного NaI(Tl);
2 – пропорционального;
3 – полупроводникового Si(Li)

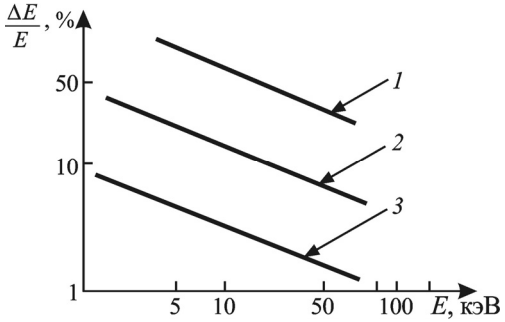


Рис. 9.55. Энергетическое разрешение детекторов в зависимости от энергии рентгеновских квантов:
1 – сцинтилляционного NaI(Tl);
2 – пропорционального Ar;
3 – полупроводникового Si(Li)

Энергетическое разрешение для ряда детекторов показано на рис. 9.55.

Линейность детектора – постоянство эффективности детектора в широком интервале интенсивностей. Линейность зависит от

мертвого времени и, например, для пропорционального детектора сохраняется до скорости счета 10^8 имп/с. Иногда под линейностью подразумевается постоянство эффективности детектора в широком интервале энергий рентгеновских квантов.

Пики вылета. Если энергия рентгеновского кванта, входящего в детектор E, больше энергии края поглощения материала детектора, и возникающее характеристическое излучение $E(K_\alpha)$ не поглощается материалом детектора, то возможно появление пиков вылета (рис. 9.56) с энергией $E_в$: $E_в = E - E(K_\alpha)$.

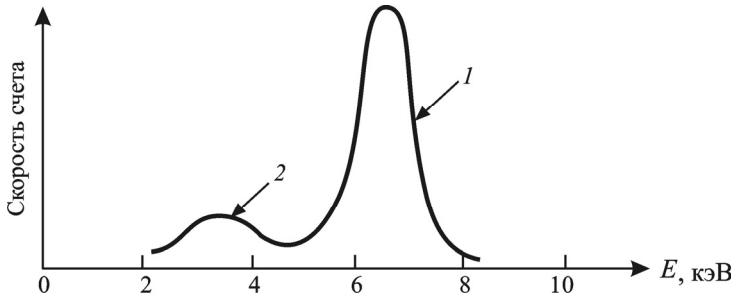


Рис. 9.56. Энергетическое разрешение FeK_α с помощью пропорционального Ar детектора: *1* – основной пик, *2* – пик вылета

Газоразрядные детекторы. Основными типами газоразрядных детекторов являются ионизационные камеры, счетчики Гейгера и пропорциональные счетчики. Принципиального различия в конструкции этих детекторов нет, отличие только в величине рабочего напряжения, которое и определяет их свойства.

Счетчик Гейгера, известный также под названием счетчик Гейгера–Мюллера, является одним из первых детекторов рентгеновских лучей. Счетчик Гейгера представляет собой цилиндрический катод, вдоль оси которого натянута проволока – анод. Система заполнена газовой смесью, состоящей из инертного газа с добавкой молекул спирта или какого-либо галогенного газа, чтобы упростить процесс ионизации, а между анодом и катодом приложено высокое напряжение. Счетчики Гейгера работают при напряжениях, обеспечивающих лавинный электрический пробой среды (область IV на рис. 9.52). Ионизирующий рентгеновский квант вызывает электрический разряд между электродами, создающий импульс в несколь-

ко десятков вольт независимо от энергии поглощенного фотона. Однако из-за большой величины напряжения на счетчике процесс лавины в нем оказывается очень длительным, а последующая релаксация достигает 150–300 мкс после поглощения фотона. В течение этого промежутка счетчик нечувствителен к другим квантам. Из-за большого мертвого времени счетчики Гейгера в рентгеноструктурном анализе не применяются.

Ионизационные камеры работают при напряжениях из области насыщения (область I на рис. 9.52). Эти приборы обычно используются в качестве интегрирующих детекторов при измерениях потока фотонов в пучке, а не для регистрации отдельных квантов. Главным достоинством, обеспечивающим их широкое применение на всех источниках синхротронного излучения, является способность пропускать через себя почти без ослабления мощные потоки фотонов и измерять их интенсивность при уровнях потока 10^{12} фотон/с и выше, что лежит далеко за пределами предельной скорости счета прочих детекторов. Прошедшие через ионизационную камеру почти не ослабленные лучи далее используются для дифракционных или спектральных экспериментов.

Пропорциональные газоразрядные детекторы работают в области полной пропорциональности (область II на рис. 9.52). Несмотря на механизм вторичной ионизации, коэффициент газового усиления остается постоянным, и импульс тока в детекторе пропорционален энергии поглощенного фотона, т.е. пропорциональный детектор способен различать энергию регистрируемых фотонов.

При работе пропорционального детектора имеет место несколько отрицательных моментов. Первое явление – накопление электростатического заряда из малоподвижных положительных ионов, экранирующего анод, что приводит к уменьшению газового усиления и понижению эффективности детектора. Этот эффект является значительным при работе *отпаянных пропорциональных детекторов* в потоках выше 10^5 фотон $\cdot$ мм$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$. Для устранения эффекта экранирования детекторы делают *проточными*.

В проточном детекторе газовая смесь из специального баллона постоянно протекает через камеру детектора и уносит накапливающийся ионный заряд, так что постоянство коэффициента газового усиления сохраняется при очень высоких нагрузках ($> 10^5$ фотон $\cdot$ мм$^{-2} \cdot$ с$^{-1}$).

Второе явление, отрицательно влияющее на работу пропорционального детектора, связано с испусканием возбужденными атомами ультрафиолетового излучения с энергией, превосходящей работу выхода электронов с поверхности катода детектора, что приводит к увеличению собственного шума детектора. Эффект фотоэлектронной эмиссии успешно подавляется с помощью добавок многоатомных газов к основному рабочему газу. Этим требованиям удовлетворяют смеси инертных газов (Ar, Kr или Xe) с углеводородами (метаном или бутаном) или с CO_2.

Пропорциональные газовые детекторы обладают малым шумом (10–15 имп/мин), довольно малым мертвым временем (~10^{-5} с), высокой эффективностью (~80 %) и часто используются для измерений на длинах волн от 1,5 до 2,5 Å в рентгеновских дифрактометрических и спектрометрических установках. На принципах пропорционального газового детектора построен ряд координатных детекторов.

Координатные детекторы (*позиционно-чувствительные*) *детекторы* рентгеновских лучей представляют собой измерительные приборы, использующие те же самые принципы измерения интенсивности, что и рассмотренные выше точечные детекторы. Позиционно-чувствительные детекторы делятся на *одномерные или линейные*, в которых определяется координата попадания фотона на линию приемного окна детектора, и *двумерные детекторы*, определяющие координаты регистрируемого кванта на поверхности. Линия или поверхность приемного окна детектора может быть как прямой, так и изогнутой.

Простейшим решением является мозаика из миниатюрных точечных детекторов. Размеры детекторов трудно сделать меньше 1 мм, поэтому линейная разрешающая способность таких детекторов невысока. Кроме того, зазоры между детекторами образуют участки нечувствительности.

Дальнейшим развитием координатных детекторов являются *многопроволочные ионизационные* камеры. Так же как и точечные газоразрядные детекторы, многопроволочные газонаполненные детекторы являются либо ионизационными камерами, либо пропорциональными счетчиками квантов.

Анод и катод в многопроволочной пропорциональной камере изготавливаются в виде плоскостей, состоящих из множества тонких проволок (рис. 9.57).

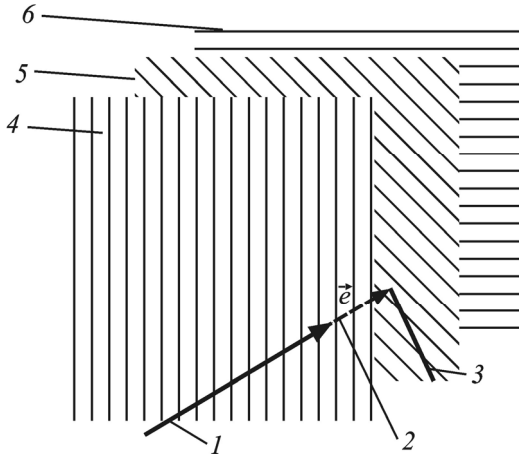


Рис. 9.57. Принцип построения многопроволочной пропорциональной камеры: *1* – рентгеновский квант; *2* – ион; *3* – лавина; *4* – катодная плоскость *X*; *5* – анодная плоскость; *6* – катодная плоскость *Y*

Для увеличения эффективности регистрации и повышения скорости восстановления ионов в детекторе обычно делают две параллельные катодные плоскости, а между ними устанавливается многопроволочный анод. Для простоты определения координат регистрируемых фотонов катодные плоскости обычно устанавливают так, чтобы их проволочки были взаимно перпендикулярны.

Простейшим способом определения координат является считывание сигналов с катодных проволочек и определение номера проволочки, откуда получен сигнал. Поскольку фотон на пути через детектор создает центры ионизации как около катода *X*, так и около катода *Y*, то номера проволок, в которых одновременно зарегистрирован импульс тока, позволяют определить две координаты фотона.

Многопроволочные пропорциональные камеры изготавливают с линейным разрешением от 0,1 мм до 1,0 мм. Предельная скорость счета составляет 0,1–1,0 МГц, энергетическое разрешение – 10–30 %, эффективность лежит в пределах от 10 % до 100 % для широкого диапазона энергии рентгеновских квантов.

Часто для регистрации рентгеновской картины (например, дифрактограммы порошка) удобнее применять *линейный позиционно-чувствительный детектор* (рис. 9.58).

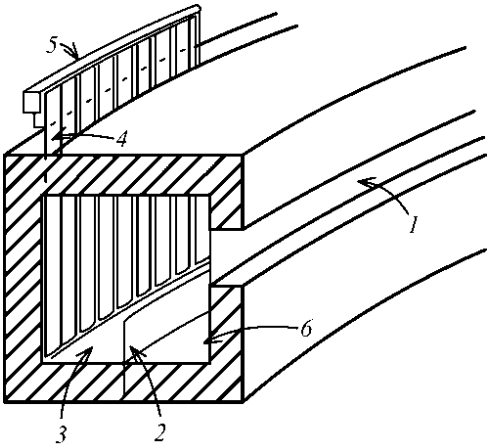


Рис. 9.58. Схема конструкции линейного позиционно-чувствительного детектора: *1* – входное окно детектора, *2* – металлическая полоса анода, *3* – газовый объем, *4* – анодные полосы считывания сигнала, *5* – электронная схема линии задержки, *6* – дополнительные электроды катода

На передней и задней стенках камеры расположены медные катодные электроды, соединенные между собой; анод в форме изогнутого бритвенного лезвия изготовлен из тонкой стальной полосы. Передний катод является сплошной изогнутой медной полосой, а задний изготовлен в виде печатной схемы с медными вертикальными полосами. Декодирование координаты лавины в этом детекторе осуществляется с помощью электронной схемы линии задержки, которая находится снаружи камеры.

Изготавливается несколько моделей детекторов данного типа, отличающихся радиусом фокусировки (250–500 мм) и размером приемной апертуры (90–120°), с угловым разрешением ~0,03–0,01°.

Твердотельные детекторы. К твердотельным детекторам относятся сцинтилляционные и полупроводниковые детекторы.

Сцинтилляционные детекторы относятся к группе радиолюминесцентных детекторов, действие которых основано на преобразовании энергии поглощенного рентгеновского кванта в световые вспышки, которые далее конвертируются в электрический сигнал. В сцинтилляционных детекторах регистрация излучения двухстадийная, поэтому они состоят из двух активных элементов – сцинтиллятора, в котором рентгеновский квант вызывает световые вспышки, и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), который транс-

формирует вспышку в электрический сигнал и многократно усиливает его (рис. 9.59).

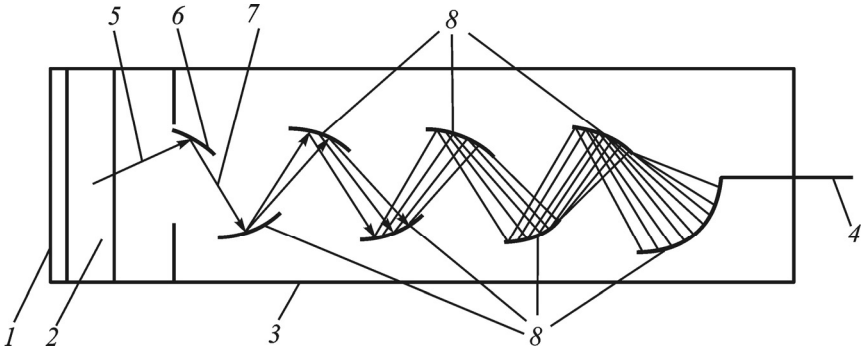


Рис. 9.59. Схема сцинтилляционного детектора:
1 – бериллиевая фольга; *2* – кристалл-сцинтиллятор; *3* – фотоэлектронный умножитель; *4* – электрический импульс; *5* – фотон; *6* – фотокатод; *7* – фотоэлектрон; *8* – диноды

Для регистрации рентгеновских лучей применяют детекторы с кристаллом-сцинтиллятором NaI(Tl) – иодид натрия, активированный примесью таллия, – которые очень эффективно работают в диапазоне рентгеновского излучения от 0,5 до 3,0 Å.

Квант рентгеновского излучения, попадая в кристалл-сцинтиллятор, вырывает из атома электроны (фотоэлектрон и оже-электроны), которые, двигаясь в кристалле, сами ионизируют атомы. При релаксации возбужденные атомы высвечиваются, испуская кванты видимого света или ультрафиолетового излучения (в случае NaI(Tl) испускаются ультрафиолетовые фотоны). Преобразование оптических фотонов в электрический сигнал происходит в ФЭУ, который имеет сурьмяно-цезиевый фотокатод, из которого выбиваются фотоэлектроны. Каждый фотоэлектрон ускоряется электрическим полем ряда последовательно расположенных электродов (динодов), обеспечивающих размножение фотоэлектронов. Электрический сигнал в виде импульса напряжения регистрируется счетной схемой.

Энергетическое разрешение сцинтилляционных детекторов составляет 45–50 %, что хуже, чем у пропорциональных газоразряд-

ных детекторов, но они обладают значительно более высокой эффективностью (более 90 %) в области рентгеновских лучей 0,5–2 Å. Эти детекторы имеют малое мертвое время (1–3 мкс) и способны регистрировать интенсивности до $10^5 – 10^6$ имп/с.

Сцинтилляционные детекторы в настоящее время являются одними из наиболее совершенных приборов для измерения слабых интенсивностей рентгеновского излучения и находят самое широкое применение в рентгеновской аппаратуре.

Полупроводниковые детекторы. По принципу преобразования ионизирующего излучения в электрический сигнал полупроводниковые детекторы относятся к группе твердотельных аналогов ионизационных камер.

Чувствительным элементом полупроводникового детектора является слой *p*-*n*-перехода, который обеднен носителями заряда и имеет на несколько порядков более высокое сопротивление по сравнению с остальным объемом кристалла. Для увеличения чувствительной области используют легирование литием. В полупроводник методом диффузионного насыщения вводят атомы лития, создающие вблизи электронно-дырочного перехода слой из центров, захватывающих электроны. Такие детекторы называют *литий-дрейфовыми* и обозначают Si(Li) и Ge(Li), толщина чувствительной области у них достигает 10–15 мм. Однако литий обладает чрезвычайно высокой диффузионной подвижностью в Si и Ge при комнатной температуре, поэтому полупроводниковые детекторы работают при температуре жидкого азота.

На рис. 9.60 приведены зависимости эффективности Si(Li) и Ge(Li) детекторов от длины волны.

При работе с Ge(Li) детектором следует учитывать наличие резкого спада эффективности в области *K*-скачка поглощения германия (11,1 кэВ). Одновременно повышается выход вторичного характеристического излучения германия. Из-за этого в спектре излучения появляются пики вылета, которые необходимо учитывать при расшифровке сложных спектров, снятых с помощью Ge(Li) детектора методом энергодисперсионной дифрактометрии.

Сравнительные характеристики детекторов различных типов приведены в табл. 9.9.

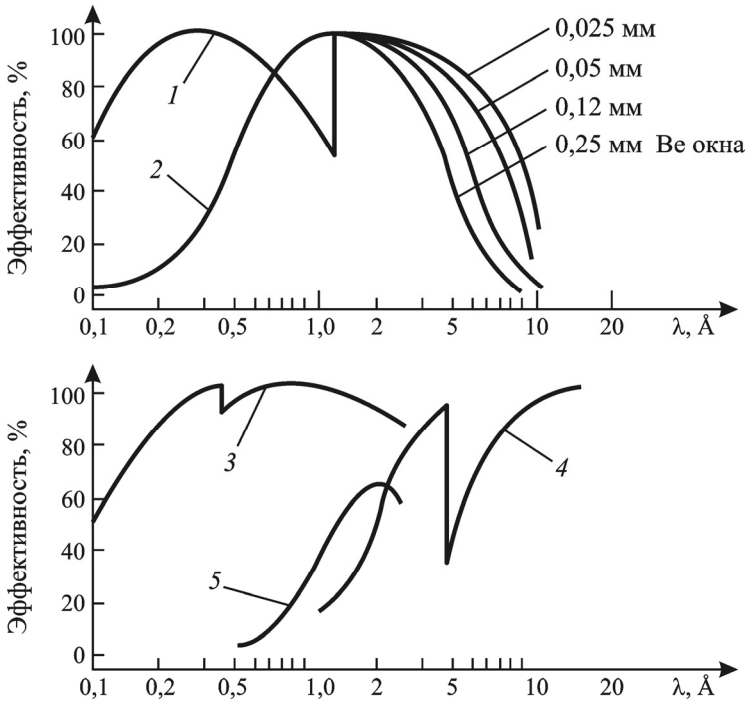


Рис. 9.60. Типичные эффективности некоторых детекторов:
1 – Ge(Li); *2* – Si(Li); *3* – NaI(Tl); *4* – Ar пропорциональный; *5* – гейгеровский

Таблица 9.9

Основные характеристики детекторов (CuK_α-излучение)

Характеристики	Детекторы			
	Гейгера	пропорциональный	сцинтилляционный	полупроводниковый
Внутреннее усиление	10^9	10^6	10^6	1
Эффективность, %	23–25	60	90	80
Мертвое время, мкс	150–250	1	1	1–5
Собственный фон, имп/с	150	3–20	5–30	–
Энергетическое разрешение, %	–	15–20	50–60	3–5
Диапазон рабочих длин волн, Å	0,5–4	0,7–10	0,1–3	0,4–10

Телевизионный детектор соединяет в себе достоинства рентгеновской пленки как почти идеального двухкоординатного детектора с главным преимуществом электронных детекторов – мгновенное отражение и цифровой вывод информации об интенсивности измеряемого излучения. В телевизионных рентгеновских детекторах люминесцентный экран преобразует рентгеновские фотоны в видимый свет, который далее регистрируется фотоприемником видеокамеры.

В начале разработки двумерных детекторов этого типа, регистрирующих изображение с люминесцентного экрана, использовались электронно-оптические преобразователи обычных телевизионных камер. С появлением ПЗС-матриц – полупроводниковых приборов с зарядовой связью, называемых на английском языке *CCD* (*coupled charge device*) – и возможностью применять их в качестве регистрирующих элементов телевизионных камер, появились *CCD-детекторы*. По сравнению с телевизионными электронно-оптическими преобразователями преимущество ПЗС-матриц состоит в существенно меньшем размере детектора и цифровой регистрации сигнала.

Основными частями современного *CCD*-детектора являются: тонкий люминесцентный экран (толщиной несколько десятков мкм), плотно прижатый к нему оптоволоконный световод и телевизионный сенсор (фоточувствительный ПЗС), осуществляющий преобразование светового сигнала в электронный (рис. 9.61).

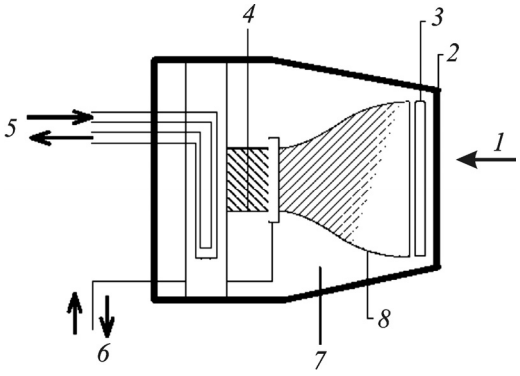


Рис. 9.61. Схема телевизионного детектора: *1* – рентгеновский квант; *2* – Be окно; *3* – люминофор; *4* – холодильник для ПЗС; *5* – система охлаждения; *6* – линия питания и считывания ПЗС; *7* – вакуумная камера; *8* – сжимающий световод

Люминесцентный экран обычно изготавливается либо из люминофора ZnS, либо Gd_2O_2S, обладающих высокой эффективностью преобразования рентгеновского излучения в диа-

пазоне длин волн 0,6÷3,0 Å и высокой радиационной стойкостью. Пространственное разрешение современных телевизионных детекторов определяется конечным размером пикселя (от сокращенного английского названия «*pixel*» – «*picture cell element*» – элемент ячейки изображения), который обычно лежит в пределах до 50×50 мкм.

Детекторы на пластинах с оптической памятью – пластины изображения (от английского «*image plate – IP*»). Комбинация пластины изображения с устройством считывания данных в одном блоке образует *IP*-детектор. Чувствительный слой в пластине изображения изготавливается из соединений типа $BaFBr : Eu^{2+}$ (вместо Br может быть Cl или I), являющихся кристаллофосфо́рами, способными запоминать и длительное время сохранять рентгеновское изображение. Поглощаемые в слое кристаллофосфо́ра рентгеновские кванты передают свою энергию ионам Eu^{2+}, вызывая их фотостимулированное окисление до Eu^{3+}, а получающиеся при этом фотоэлектроны захватываются вакансиями галогена, располагающимися рядом с окислившимся ионом, и образуют центры окраски (так называемые *F*-центры). Таким образом, на пластине записывается изображение рентгеновской картины. При облучении He-Ne лазером происходит фотостимулированная рекомбинация*F*-центров с восстановлением Eu^{3+} снова до Eu^{2+} и одновременным испусканием голубого люминесцентного излучения (энергия фотонов 4 эВ, длина волны 390 нм). Люминесцентное излучение регистрируется и преобразуется в электронный сигнал специальным фотоумножителем.

IP-детекторы обладают всеми достоинствами фотографической регистрации и даже превосходят ее линейностью преобразования, отсутствием вуали и геометрических ошибок, связанных с усадкой фотопленки. Как и при фотографической регистрации, при использовании пластин изображения процесс регистрации дифракционной картины и ее проявление представляют два разных процесса, разделенных во времени. Однако в большинстве современных IP-детекторов оба процесса объединяются в одном блоке, работающем сразу с двумя и более пластинами. После съемки дифракционной картины пластина перемещается в камеру сканирования, где происходит считывание информации с передачей данных в оциф-

рованном виде в память компьютера. Затем проводится световая очистка пластины для подготовки к новой экспозиции (рис. 9.62).

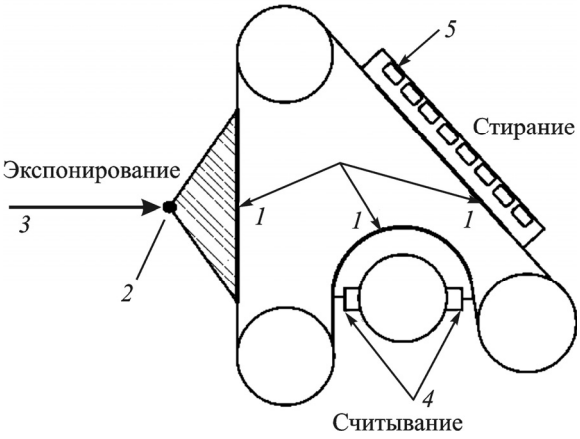


Рис. 9.62. Схема действия *IP*-детектора с тремя пластинами для дифракционных измерений на синхротронном излучении: *1* – пластина с оптической памятью; *2* – образец; *3* – рентгеновские лучи; *4* – считывающая головка; *5* – стирающая головка

IP-детекторы обладают высокой эффективностью регистрации и чувствительностью, которая однородна по всей поверхности пластины, обладают хорошей линейностью преобразования (1 % во всем динамическом диапазоне), низким собственным шумом, высоким пространственным разрешением, не дают искажения дифракционной картины и не требуют охлаждения до низких температур.

Фотографический метод. Для фотографической регистрации рентгеновских лучей применяют специальные рентгеновские пленки. Обычно эти пленки делают двухслойными. Двойной слой фотоэмульсии, а также существенно большее содержание бромистого серебра на единицу площади слоя фотоэмульсии, чем в обычных фотоматериалах, обеспечивают значительную чувствительность этих пленок к рентгеновским лучам. Фотографическое действие оказывают только поглощенные рентгеновские лучи, доля которых зависит от длины волны рентгеновских лучей и понижается с уменьшением длины волны. Слой эмульсии рентгеновской пленки поглощает ~30 % рентгеновских лучей с длиной волны 1,1 Å и только ~1 % при длине волны 0,5 Å. Повышение чувствительности пленки к коротковолновому излучению достигается использованием усиливающих экранов, однако это возможно только в тех случа-

ях, когда размытие изображения, обусловленное применением экранов, не играет существенной роли.

Эмульсия рентгеновской пленки состоит из мельчайших кристалликов бромистого серебра (~1 мкм), взвешенных в желатине – органическом веществе, содержащем серу. Однородные кристаллы бромистого серебра нечувствительны к свету и рентгеновским лучам. Эти кристаллы становятся активными лишь при давлении малых количеств инородных атомов, искажающих решетку AgBr. Так как кристаллы взвешены в желатине, содержащем серу, то в процессе так называемого созревания происходит диффузия серы в AgBr, в результате чего в кристаллах создаются *центры чувствительности*, являющиеся мельчайшими скоплениями металлического и сернистого серебра.

При поглощении рентгеновских лучей, так же как и при действии видимого света, в эмульсии фотопленки образуются так называемые *центры скрытого изображения*. Изменения, происходящие в зерне AgBr, можно представить следующей схемой:

$$\left.\begin{array}{l} Br^- + h\nu \rightarrow Br + e, \\ Ag^+ + e \rightarrow Ag, \end{array}\right\} \Rightarrow AgBr + h\nu \rightarrow Ag + Br\ ,$$

т.е. ион Br^- под влиянием кванта рентгеновских лучей $h\nu$ отдает свой электрон и становится электрически нейтральным атомом Br (образуется так называемая положительная дырка).

Освобожденный электрон, перемещающийся по кристаллу AgBr, при прохождении мимо центров чувствительности – нарушений решетки, созданных примесными атомами и являющиеся потенциальными ямами, – захватывается ими, и в этом месте возникает отрицательный заряд. Под действием электрических сил к этим центрам устремляются ионы Ag^+, которые захватывают электроны, и превращаются в нейтральные атомы Ag. Скопление нескольких (20–100) атомов Ag образует устойчивый центр скрытого изображения.

Зерна, имеющие центры скрытого изображения, способны проявляться. Проявление является сложным химическим процессом, который можно изобразить как:

AgBr + проявляющие вещества → Ag + продукты окисления + HBr.

Химически проявитель действует лишь на те зерна, которые содержат центры скрытого изображения в наружном поверхностном слое зерна. Такие центры, содержащие небольшое количество металлического серебра, называют *центрами проявления*.

После проявления фотопленку промывают для удаления остатков проявителя и помещают в закрепляющий раствор. В этом растворе происходит фиксирование проявленного изображения: растворяется бромистое серебро, непрореагировавшее с проявителем. В качестве растворителя применяют тиосульфат натрия (гипосульфат) $Na_2S_2O_3$, который, соединяясь с AgBr, образует легко растворимое в воде соединение $Ag_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3$.

В результате такой обработки на фотопленке остаются только зерна металлического серебра. Плотность распределения этих зерен зависит от экспозиции участков пленки. *Экспозиция H* равна

$$H = It, \tag{9.67}$$

где I – интенсивность излучения, t – время облучения; экспозиция рентгеновских пленок измеряется в единицах экспозиционной дозы рентгеновского излучения – рентгенах.

Установлено, что число зерен серебра N при не очень больших экспозициях приблизительно пропорционально экспозиции, т.е. $N \sim H$. Таким образом, число зерен на единицу площади определяет интенсивность рентгеновских лучей. Для измерения интенсивности используют фотометрирование.

При фотометрировании через пленку, прошедшую фотообработку, пропускают узкий пучок световых лучей интенсивностью i_0. Интенсивность этого пучка после прохождения через пленку уменьшается до i. Обе интенсивности измеряются фотоэлементом. Отношение $O = i_0/i$ называют *непрозрачностью*. Непрозрачность зеркального стекла обычно равна 1,05, а картона – бесконечности. Непрозрачность рентгеновских снимков колеблется от 1,05 до 10^6.

Из практических соображений принято характеризовать почернение пленки не прозрачностью, а логарифмом непрозрачности, называемым *оптической плотностью* или *плотностью почернения*, которая определяется формулой:

$$D = \lg O = \lg(i_0/i). \tag{9.68}$$

Показано, что плотность почернения при неизменном спектральном составе рентгеновского излучения при $D < 1{,}4$ выражает-

ся формулой $D = CIt^p$, где для световых лучей $p = 0{,}98 – 0{,}99$, а для рентгеновских лучей $p = 1$, и, следовательно, плотность почернения пропорциональна интенсивности рентгеновского излучения $D \sim I$.

Зависимость плотности почернения от логарифма экспозиции называют *характеристической кривой* фотографической эмульсии. Типичная характеристическая кривая для фотопленки, подвергнутой действию видимого света, приведена на рис. 9.63.

Величина почернения D_0, отвечающая неэкспонированной пленке, называется *собственной вуалью*, эта вуаль зависит от сорта пленки, условий хранения и проявления. Оптическая плотность вуали только что выпущенных пленок не превышает 0,15. На этой кривой имеется область, где почернение не увеличивается с возрастанием экспозиции до некоторой точки *A*, называемой *порогом чувствительности*. Точкой *B* обозначена *инерция* пленки.

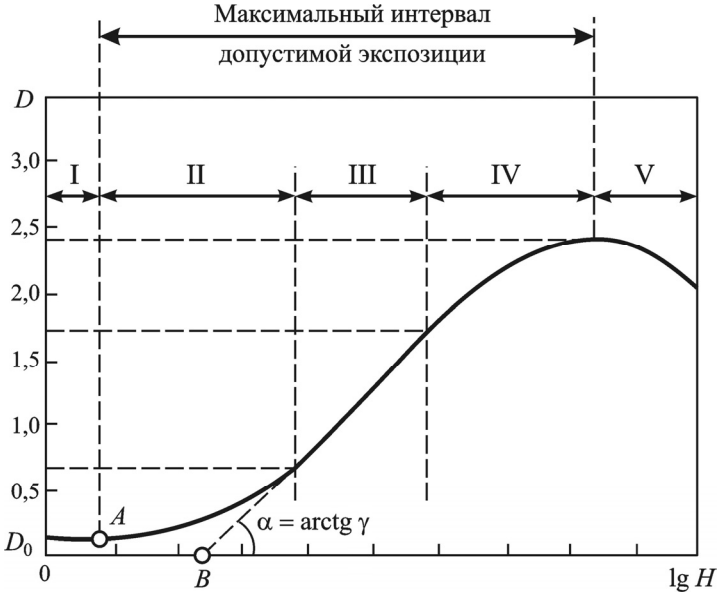


Рис. 9.63. Характеристическая кривая фотографической эмульсии:
I – область нечувствительности, II – область недодержек, III – область нормальной экспозиции, IV – область передержек, V – область соляризации

Начиная с порога чувствительности, почернение возрастает и с некоторого момента времени становится пропорциональным экс-

позиции. Этот линейный участок и является *областью нормальной экспозиции*, т.е. здесь данной разности экспозиций соответствует наибольшая разность почернений. Тангенс угла наклона этого участка $\gamma = \mathrm{tg}\,\alpha$ называют *коэффициентом контрастности*. Коэффициент контрастности γ зависит от условий получения и проявления снимка. Для рентгеновских пленок обычно $\gamma = 2{,}5 \div 4{,}5$.

При $D \geq 1{,}5 \div 2$ в зависимости от сорта пленки и спектрального состава излучения почернение возрастает медленнее (*область передержек*), достигает максимума и затем уменьшается с возрастанием экспозиции (*область соляризации*). Область соляризации часто наблюдается на рентгенограммах, полученных при рентгеноструктурных исследованиях в месте попадания на пленку первичного пучка; почернение в этом месте оказывается слабее, чем у дифракционных пятен.

Для рентгеновских лучей в области почернения до $D \approx 2$ плотность почернения изменяется линейно с экспозицией H (кривая *1* на рис. 9.64), в то время как для видимого света такой пропорциональности не наблюдается (кривая *2*).

Плотность почернения сильно зависит от длины волны применяемого рентгеновского излучения, что хорошо видно из рис. 9.65.

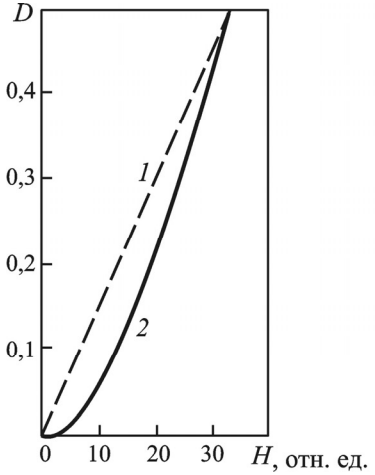


Рис. 9.64. Зависимость плотности почернения от экспозиции:
1 – для рентгеновских лучей,
2 – для видимого света

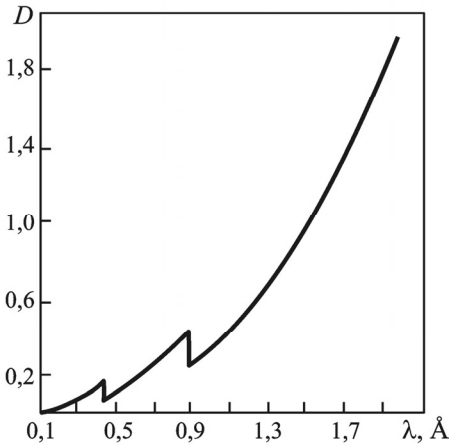


Рис. 9.65. Зависимость плотности почернения от длины волны

Плотность почернения пленки при одинаковой экспозиции убывает с уменьшением длины волны излучения, причем почернение резко возрастает у краев поглощения брома (0,92 Å) и серебра (0,49 Å).

В зависимости от чувствительности фотографические пленки при одной и той же экспозиции дают различную плотность почернения. Чувствительность рентгеновских пленок измеряется в «обратных рентгенах» (величина, обратная числу рентгенов, необходимых для создания плотности почернения, равной единице).

Для измерения плотности почернения дифракционных линий на рентгенограммах используют *микрофотометры* (*микроденситометры*), которые измеряют интенсивность света, прошедшего сквозь пленку. Таким образом, интенсивность рентгеновских лучей I связана по логарифмическому закону с интенсивностью света, прошедшего сквозь пленку и измеренного с помощью микрофотометра:

$$I \sim D = \lg(i_0/i). \qquad (9.69)$$

Логарифмическая зависимость делает невозможным точные измерения величины D, когда почернение освещаемого фрагмента пленки неравномерно по всей освещаемой площади. Если в выделенном фрагменте оптическая плотность изменяется в интервале $\Delta D = 0-0{,}1$, то ошибка в определении средней плотности равна $\delta(\Delta D) = 1$ %. Для оптической плотности в интервале $\Delta D = 0-1{,}0$ $\delta(\Delta D) = 18$ %, а для $\Delta D = 0-2{,}0$ $\delta(\Delta D) = 33$ %. Таким образом, неравномерность оптической плотности на измеренном участке рентгенограммы вызывает искажение средней оптической плотности (*эффект Вустера*). Интенсивности сильных отражений определяются микрофотометром с очень большими ошибками.

Для уменьшения эффекта Вустера предложены интегрирующие камеры и интегрирующие микроденситометры. В первом случае за счет качания рентгенограммы получают постоянную плотность почернения дифракционных пятен. В интегрирующих микроденситометрах сканирование осуществляется перемещением светового зонда по участку пленки, поэтому этот метод называют методом «*бегущего луча*» (рис. 9.66).

Возможны два варианта реализации этой схемы, когда в поле зрения фотоэлектрического преобразователя находится вся площадь рефлекса (рис. 9.66,*а*) или только освещенная область

(рис. 9.66,*б*), последняя схема обеспечивает наилучшие фотометрические характеристики прибора, поскольку устраняются эффекты, связанные с рассеянием света в оптической системе и фотослое.

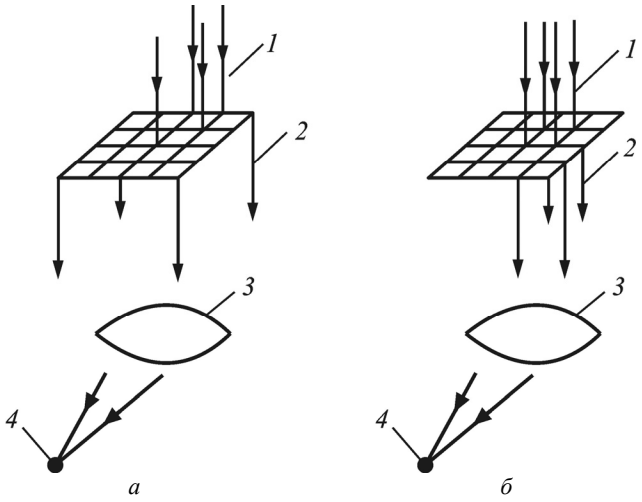


Рис. 9.66. Схемы сканирования бегущим лучом:
а – в поле зрения находится вся площадь рефлекса;
б – в поле зрения находится освещенная область.
1 – освещаемое поле на рентгенограмме, *2* – величина поля рентгенограммы, охватываемого фотоэлектрическим преобразователем, *3* – фокусирующие линзы, *4* – приемник

Погрешность визуального определения интенсивности приблизительно равна 10 – 20%, тогда как микроденситометры различают оптические плотности в 5 – 10 раз лучше, причем одинаково хорошо в широком диапазоне от 0 до 3,0 *D*.

Основным достоинством фотографического метода является сравнительно низкая стоимость и доступность. Однако у рентгеновской пленки есть и очень серьезный недостаток – это химическая вуаль, из-за которой очень слабые рефлексы не могут быть зарегистрированы на пленке, так как они тонут в фоне, создаваемом химической вуалью. Повысить точность измерений позволяет дифрактометрический метод регистрации дифракционной картины (подробнее см. п. 9.5.6).

9.4. Интерференция рентгеновских лучей

При рассмотрении геометрии дифракционной картины примем следующие упрощающие предположения:

- падающие и рассеянные рентгеновские лучи строго параллельны и строго монохроматичны (рассматривается дифракция Фраунгофера);
- кристалл имеет идеальное строение (отсутствует мозаичность);
- кристалл состоит из N атомов одного сорта;
- кристалл имеет примитивную решетку Бравэ[1];
- атомы кристалла неподвижны (пренебрегаем тепловыми колебаниями);
- в кристалле отсутствует поглощение рентгеновского излучения;
- рассеянные волны не взаимодействуют с падающей волной.

Указанные упрощения не вносят изменений в геометрию расположения дифракционных максимумов, но сказываются на их интенсивности. Далее вводятся различные множители интенсивности, учитывающие влияние перечисленных выше факторов. Теория, не учитывающая взаимодействия между первичным и рассеянным излучением, называется *кинематической* в отличие от *динамической* теории, в которой это взаимодействие учитывается. Динамическая теория имеет значение для дифракции рентгеновских лучей на больших совершенных кристаллах, а также при дифракции электронов и нейтронов (в данном разделе не рассматривается).

9.4.1. Структурный анализ как преобразование Фурье

Математический аппарат преобразования Фурье играет важнейшую роль в рентгеноструктурном анализе. Как уже отмечалось выше, амплитуда рассеянного излучения $\Phi(\boldsymbol{S})$ – является Фурье преобразованием плотности рассеивающей материи $\rho(\boldsymbol{r})$, т.е. обратное пространство является пространством функций рассеяния: амплитуды и интенсивности рассеяния. Из свойств интеграла Фурье следует, что если

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.3.5.

$$\Phi(\boldsymbol{S}) = \int \rho(\boldsymbol{r})\, e^{-2\pi i \boldsymbol{S}\boldsymbol{r}} d\upsilon_r\,, \quad \text{то} \quad \rho(r) = \int \Phi(\boldsymbol{S})\, e^{2\pi i \boldsymbol{S}\boldsymbol{r}} d\upsilon_S \qquad (9.70)$$

или в символьной записи

$$\rho(\boldsymbol{r}) \xleftrightarrow{\Phi} \Phi(\boldsymbol{S})\,. \qquad (9.71)$$

Здесь $\Phi(\boldsymbol{S})$ – *трансформанта Фурье* или фурье-образ рассеивающей плотности $\rho(\boldsymbol{r})$. Формулы в (9.70) позволяют найти гармонический спектр $\Phi(\boldsymbol{S})$, если известна функция $\rho(\boldsymbol{r})$, или найти $\rho(\boldsymbol{r})$, если известен гармонический спектр $\Phi(\boldsymbol{S})$.

Если взять комплексное сопряжение от $\Phi(\boldsymbol{S})$, то в соответствии с (9.70), поскольку $\rho(\boldsymbol{r})$ является действительной функцией,

$$\Phi^*(\boldsymbol{S}) = \int \rho(\boldsymbol{r})\, e^{2\pi i \boldsymbol{S}\boldsymbol{r}} d\upsilon_r = \int \rho(-\boldsymbol{r})\, e^{-2\pi i \boldsymbol{S}\boldsymbol{r}} d\upsilon_r \xleftrightarrow{\Phi} \rho(-\boldsymbol{r})\,. \qquad (9.72)$$

Некоторые примеры преобразований Фурье. Рассмотрим некоторые важные функции, связанные преобразованием Фурье.

Фурье-образом δ-функции Дирака является постоянная величина:

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 \text{ при } x \neq 0 \\ \infty \text{ для } x = 0 \end{cases} \xleftrightarrow{\Phi} \Phi(s) = 1\,. \qquad (9.73)$$

Функция щели $\Pi(x)$ преобразуется как

$$\Pi(x) = \begin{cases} 1 & \text{для } |x| \le L/2 \\ 0 & \text{для } |x| \ge L/2 \end{cases} \xleftrightarrow{\Phi} L\,\frac{\sin(\pi L s)}{\pi L s}\,. \qquad (9.74)$$

Для функции треугольника

$$\Lambda(x) = \begin{cases} 1 - \dfrac{|s|}{L} & \text{для } |x| \le L, \\ 0 & \text{для } |x| \ge L, \end{cases} \xleftrightarrow{\Phi} L^2 \left(\frac{\sin(\pi L s)}{\pi L s} \right)^2. \qquad (9.75)$$

Неограниченная гребенка Дирака (*решеточная функция*) своим фурье-образом имеет тоже решеточную функцию

$$Ш(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(x - ma) \xleftrightarrow{\Phi} \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \delta(s - hb)\,. \qquad (9.76)$$

Функция Гаусса $N(\bar{x}, \sigma^2)$ преобразуется опять в функцию Гаусса $N(\bar{s}, \Sigma^2)$, где $\sigma^2 \sim \Sigma^{-2}$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \xleftrightarrow{\Phi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\Sigma} e^{-\frac{(s-\bar{s})^2}{2\Sigma^2}}\,. \qquad (9.77)$$

Свертка функций. Сверткой двух функций (в английской литературе – *convolution*) $f_1(x)$ и $f_2(x)$ является функция $f(x)$, определяемая выражением

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(u)\, f_2(x-u)\, \mathrm{d}u\,. \qquad (9.78)$$

Сокращенно свертка записывается в виде

$$f(x) = f_1(x) \otimes f_2(x)\,. \qquad (9.79)$$

Обе функции входят в свертку совершенно симметрично, т.е.

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f_2(u)\, f_1(x-u)\, \mathrm{d}u\,. \qquad (9.80)$$

В результате операции свертки функций $f_1(x)$ и $f_2(x)$ каждая ордината функции $f_1(x)$ размывается по закону, определяемому функцией $f_2(x)$. В табл. 9.10 приведены некоторые примеры свертки функций.

Свертка двух функций щели дает функцию треугольника

$$\Pi_1(x) \otimes \Pi_2(x) = \Lambda(x)\,. \qquad (9.81)$$

Свертка двух функций Гаусса $N_1(\bar{x}_1, \sigma_1^2)$ и $N_2(\bar{x}_2, \sigma_2^2)$ преобразуется в функцию Гаусса $N(\bar{x}, \Sigma^2)$.

$$N_1(\bar{x}_1, \sigma_1^2) \otimes N_2(\bar{x}_2, \sigma_2^2) = N(\bar{x}, \Sigma^2)\,, \qquad (9.82)$$

где $\bar{x} = \bar{x}_1 + \bar{x}_2,\ \Sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2$.

Таблица 9.10

Некоторые примеры свертки функций

$f_1(x)$	$f_2(x)$	$f(x) = f_1(x) \otimes f_2(x)$
Функция щели $\Pi_1(x)$	Функция щели $\Pi_2(x)$	Функция треугольника $\Lambda(x)$
Функция Гаусса $N_1(\bar{x}_1, \sigma_1^2)$	Функция Гаусса $N_2(\bar{x}_2, \sigma_2^2)$	Функция Гаусса $N(\bar{x}, \Sigma^2)$
Электронная плотность элементарной ячейки $\rho_{\text{яч}}(\boldsymbol{r})$	Трехмерная решеточная функция Ш($\boldsymbol{r}$)	Электронная плотность неограниченного кристалла $\rho_\infty(\boldsymbol{r})$

Электронную плотность неограниченного кристалла $\rho_\infty(\boldsymbol{r})$ получают сверткой электронной плотности элементарной ячейки $\rho_{яч}(\boldsymbol{r})$ и трехмерной решеточной функции Ш($\boldsymbol{r}$)

$$\rho_\infty(\boldsymbol{r}) = \rho_{яч}(\boldsymbol{r}) \otimes Ш(\boldsymbol{r}) = \rho_{яч}(\boldsymbol{r}) \otimes \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{mnp}) . \quad (9.83)$$

Можно показать, что *трансформанта Фурье от свертки функций* $f_1(x)$ и $f_2(x)$ равна произведению трансформант самих функций $F_1(s)$ и $F_2(s)$:

$$f(x) = f_1(x) \otimes f_2(x) \xleftrightarrow{\Phi} F_1(s) \cdot F_2(s) . \quad (9.84)$$

Поскольку в дифракционном эксперименте $I(\boldsymbol{S}) = |\Phi(\boldsymbol{S})|^2$, то

$$I(\boldsymbol{S}) = \Phi(\boldsymbol{S}) \cdot \Phi^*(\boldsymbol{S}) \xleftrightarrow{\Phi} \rho(\boldsymbol{r}) \otimes \rho(-\boldsymbol{r}) , \quad (9.85)$$

т.е. в формировании интенсивности принимает участие как электронная плотность $\rho(\boldsymbol{r})$, так и $\rho(-\boldsymbol{r})$. Поэтому $I(\boldsymbol{S})$ всегда имеет центр симметрии, т.е. $I(\boldsymbol{S}) = I(-\boldsymbol{S})$, вне зависимости от его присутствия или отсутствия в функции $\rho(\boldsymbol{r})$. Таким образом, по результатам анализа дифракционного эксперимента нельзя доказать отсутствие в кристалле центра симметрии, поскольку он всегда присутствует в дифракционном пространстве (*правило Фриделя*).

Функция Паттерсона. Для свертки функций $\rho(\boldsymbol{r})$ и $\rho(-\boldsymbol{r})$ или самосвертки $\rho(\overset{2}{\tilde{\boldsymbol{r}}})$ получим выражение

$$\rho(\overset{2}{\tilde{\boldsymbol{r}}}) = \rho(\boldsymbol{r}) \otimes \rho(-\boldsymbol{r}) = \int \rho(\boldsymbol{r}) \rho(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{u}) \mathrm{d}v_r = P(\boldsymbol{u}) , \quad (9.86)$$

где $P(\boldsymbol{u})$ – *функция Паттерсона* или функция межатомных векторов. На рис. 9.67 показана функция Паттерсона для простейшего случая трех атомов с плотностями $\rho_1(x_1)$, $\rho_2(x_2)$ и $\rho_3(x_3)$.

Трансформантой Фурье функции Паттерсона является интенсивность дифракционного отражения $I(\boldsymbol{S})$

$$P(\boldsymbol{u}) = \rho(\boldsymbol{r}) \otimes \rho(-\boldsymbol{r}) \xleftrightarrow{\Phi} \Phi(\boldsymbol{S}) \cdot \Phi^*(\boldsymbol{S}) = \left|\Phi(\boldsymbol{S})\right|^2 = I(\boldsymbol{S}) . \quad (9.87)$$

В обычном дифракционном эксперименте определяют только модуль $|\Phi(\boldsymbol{S})|$, а фаза теряется. Поэтому существует *фазовая проблема* – определение фазы $\Phi(\boldsymbol{S})$.

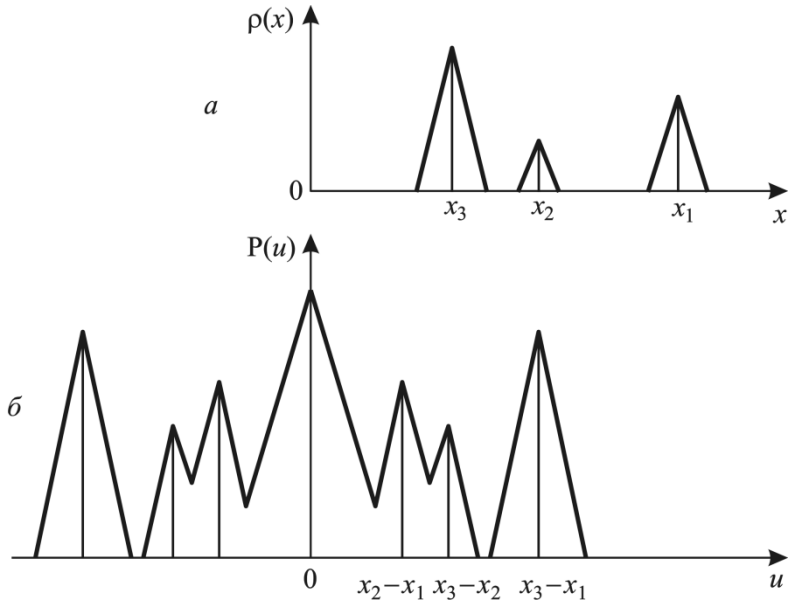


Рис. 9.67. Функция Паттерсона (*б*) для простейшего случая трех атомов с плотностями $\rho_1(x_1)$, $\rho_2(x_2)$ и $\rho_3(x_3)$ (*а*)

Соотношения Парсиваля, закон сохранения интегральной интенсивности. В теории интегральных преобразований известно *соотношение Парсиваля*: если функции $f(x)$ и $F(s)$ связаны преобразованием Фурье, то

$$\int \left| f(x) \right|^2 \mathrm{d}x = \int \left| F(s) \right|^2 \mathrm{d}s \,. \tag{9.88}$$

Поскольку $P(\boldsymbol{u})$ и $I(\boldsymbol{S})$ связаны преобразованием Фурье $P(\boldsymbol{u}) = \int I(\boldsymbol{S})\, \mathrm{e}^{2\pi i} \mathrm{d}v_s$, то

$$P(0) = \rho^2(\boldsymbol{r}) = \int I(\boldsymbol{S}) \mathrm{d}v_s \,, \tag{9.89}$$

откуда видно, что интеграл от интенсивности по всему обратному пространству определяется электронной плотностью вне зависимости от ее распределения (кристаллическое, аморфное, жидкое или газообразное вещество). Соотношение (9.89) называют *законом сохранения интегральной интенсивности*.

На рис. 9.68 схематично показано сравнительное изменение дифракционной картины от идеального кристалла.

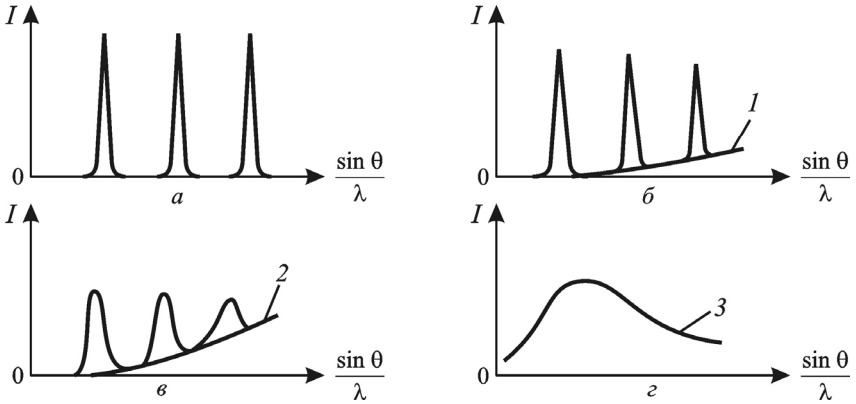


Рис. 9.68. Сравнительное изменение дифракционной картины от идеального кристалла при 0 К (*а*), после нагревания его до 300 К (*б*), последующей пластической деформации (*в*), также от образца в аморфном состоянии (*г*)

При нагревании дифракционный спектр смещается в сторону меньших брэгговских углов, появляется тепловой диффузный фон (*1*). Полуширина дифракционных линий не изменяется, поскольку, как показано ниже, возникающая при нагревании равновесная концентрация точечных дефектов не влияет на ширину дифракционных линий. Пластическая деформация, связанная с образованием дислокаций, приводит к появлению дополнительного диффузного фона (*2*), уширению и смещению дифракционных линий. Дифракционная картина от аморфного материала характеризуется появлением *диффузного гало* (*3*). В соответствии с законом сохранения интегральной интенсивности независимо от состояния кристалла площадь под дифракционным спектром остается неизменной.

Рассеяние кристаллом. Электронная плотность неограниченного кристалла $\rho_\infty(\boldsymbol{r})$ (9.83) после преобразования Фурье переходит в амплитуду рассеяния

$$\Phi(\boldsymbol{S}) = F(\boldsymbol{S}) \cdot \text{Ш}(\boldsymbol{S}) = F(\boldsymbol{S}) \cdot \sum_{H=-\infty}^{\infty} \sum_{K=-\infty}^{\infty} \sum_{L=-\infty}^{\infty} \delta(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{H}_{HKL}) . \quad (9.90)$$

Из-за δ-функции Дирака $\Phi(\boldsymbol{S})$ имеет ненулевые значения только при условии $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{H}_{HKL}$, т.е.

$$\Phi(\boldsymbol{S}) = F(\boldsymbol{H}) \cdot \text{Ш}(\boldsymbol{S}) = F(\boldsymbol{H}) \cdot \sum_{H=-\infty}^{\infty} \sum_{K=-\infty}^{\infty} \sum_{L=-\infty}^{\infty} \delta(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{H}_{HKL}) , \quad (9.91)$$

где Ш($\boldsymbol{S}$) – трехмерная решеточная функция в обратном пространстве, $F(\boldsymbol{H})$ – структурная амплитуда. Условие $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{H}_{HKL}$ с учетом выражения для вектора рассеяния $\boldsymbol{S}$ (9.51) имеет вид

$$\frac{\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0}{\lambda} = \boldsymbol{H}_{HKL}, \tag{9.92}$$

и является *интерференционным уравнением*.

Структурная амплитуда $F(\boldsymbol{H})$ является трансформантой Фурье электронной плотности элементарной ячейки $\rho_{яч}(\boldsymbol{r})$

$$\rho_{яч}(\boldsymbol{r}) \xleftrightarrow{\Phi} F(\boldsymbol{H}). \tag{9.93}$$

Поскольку электронная плотность элементарной ячейки записывается как

$$\rho_{яч}(\boldsymbol{r}) = \sum_j \rho_a(\boldsymbol{r}_j) \otimes \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j), \tag{9.94}$$

где $\rho_a(\boldsymbol{r}_j)$ – электронная плотность атомов, входящих в базис структуры, то структурная амплитуда приобретает вид

$$F(\boldsymbol{H}) = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{-2\pi i \boldsymbol{H}\boldsymbol{r}_j}, \tag{9.95}$$

где f_j – атомная амплитуда j-атома, $\boldsymbol{r}_j$ – вектор, определяющий положение j-атома в элементарной ячейке. Суммирование проводится по всем атомам, входящим в базис структуры. *Базисом структуры* являются координаты трансляционно неидентичных атомов элементарной ячейки. Структурная амплитуда содержит информацию о положении, координатах и типе атомов, образующих структуру кристалла.

Электронная плотность ограниченного кристалла, являющаяся сверткой электронной плотности элементарной ячейки $\rho_{яч}(\boldsymbol{r})$ и трехмерной ограниченной решеточной функции $Ш_N(\boldsymbol{r}) = Ш(\boldsymbol{r}) \cdot П(\boldsymbol{r})$, определяется как

$$\rho_{кр}(\boldsymbol{r}) = \rho_{яч}(\boldsymbol{r}) \otimes Ш_N(\boldsymbol{r}) \tag{9.96}$$

и после преобразования Фурье переходит в амплитуду рассеяния Ф($\boldsymbol{S}$):

$$\rho_{кр}(\boldsymbol{r}) \xleftrightarrow{\Phi} \Phi(\boldsymbol{S}) = F(H) \prod_{j=1}^{3} \frac{\sin(\pi N_j \boldsymbol{S}\boldsymbol{a}_j)}{\sin(\pi \boldsymbol{S}\boldsymbol{a}_j)}. \tag{9.97}$$

Функцию $\prod_{j=1}^{3}\frac{\sin(\pi N_j \boldsymbol{Sa}_j)}{\sin(\pi \boldsymbol{Sa}_j)}$ называют *лауэвской суммой.*

Интенсивность рассеяния ограниченным кристаллом $I(\boldsymbol{S})$ теперь имеет вид

$$I(\boldsymbol{S}) = \left|\Phi(\boldsymbol{S})\right|^2 = \left|F(H)\right|^2 \prod_{j=1}^{3}\frac{\sin^2(\pi N_j \boldsymbol{Sa}_j)}{\sin^2(\pi \boldsymbol{Sa}_j)} = \left|F(H)\right|^2 L(S), \quad (9.98)$$

где $L(S)$ – *интерференционная функция Лауэ*, $|F(H)|^2$ – *структурный множитель.*

Интерференционная функция учитывает периодичность кристалла и ограниченные размеры кристалла.

Интерференционная функция является непрерывной функцией вектора обратного пространства и состоит из главных максимумов или *селективных отражений* в узлах обратной решетки и *диффузного фона* между узлами обратной решетки. Главные максимумы дифракционного спектра кристалла служат основным источником информации о структурном множителе $|F(H)|^2$ и структурной амплитуде $F(H)$. Диффузный фон функции содержит информацию о нарушениях периодической структуры кристалла, причем в зависимости от нарушений строго периодической структуры кристалла часть интенсивности главных максимумов переходит в диффузный фон.

Рассеяние разупорядоченной структурой. При рассмотрении рассеяния на разупорядоченных структурах – аморфных телах и жидкостях – вводят *функцию радиального распределения*[1], определяющую число атомов в сферическом слое радиуса r (см. п. 6.2.2)

$$u(r) = 4\pi r^2 R(r), \quad (9.99)$$

где $R(r)$ – *парная функция радиального распределения*. Функция радиального распределения $u(r)$ осциллирует около функции $4\pi r^2 n_0$, где $n_0 = N/V$ – среднее число атомов в единице объема, если N – число атомов в объеме V (рис. 9.69, *а*). Заштрихованная часть определяет число атомов в первой координационной сфере.

Функция парного распределения

$$g(r) = \rho(r)/\rho_0 \quad (9.100)$$

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 2. П. 6.2.2.

показана на рис. 9.69, *б*, а на рис. 9.69, *в* представлена *приведенная функция парного распределения*

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]. \qquad (9.101)$$

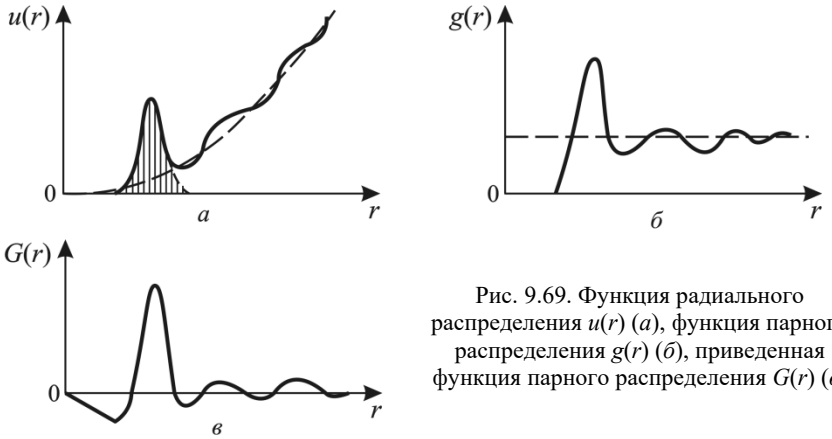


Рис. 9.69. Функция радиального распределения $u(r)$ (*а*), функция парного распределения $g(r)$ (*б*), приведенная функция парного распределения $G(r)$ (*в*)

Если ввести *нормированную интенсивность* $S(K)$

$$S(K) = \frac{I(S)}{Nf^2(K)}, \qquad (9.102)$$

где $K = 2\pi S$, N – число атомов в рассеиваемом объеме, $f(K)$ – атомная амплитуда рассеяния, то приведенная функция парного распределения $G(r)$ является синусной трансформантой Фурье $S(K)$

$$G(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty K[S(K) - 1]\sin(Kr)\,\mathrm{d}K\,. \qquad (9.103)$$

Таким образом, знание экспериментальной функции $S(K)$, полученной при дифракции рентгеновских лучей или нейтронов, позволяет определить приведенную функцию парного распределения $G(r)$.

9.4.2. Интерференционная функция

Предположим, что кристалл имеет форму параллелепипеда с размерами сторон $L_1 = N_1a_1$, $L_2 = N_2a_2$, $L_3 = N_3a_3$, где N_1, N_2, N_3 – число атомов по главным кристаллографическим направлениям, a_1, a_2, a_3 – длина соответствующих трансляций. Тогда число атомов равно $N = N_1N_2N_3$.

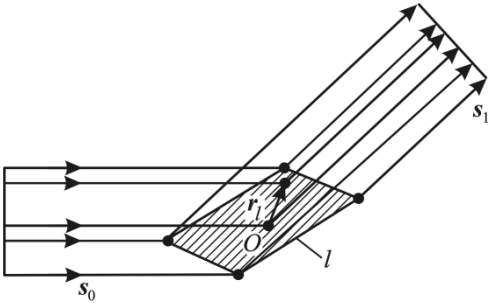


Рис. 9.70. К выводу интерференционной функции

Пусть на кристалл *l* падает плоская монохроматическая волна, заданная единичным вектором нормали к фронту волны $\boldsymbol{s}_0$. Рассеянное излучение определяется единичным вектором $\boldsymbol{s}_1$ (рис. 9.70).

Дифракционная картина наблюдается на расстоянии *R* от кристалла, причем *R* значительно больше линейных размеров кристалла.

Вектор $\boldsymbol{r}_l$, проведенный из начального узла кристаллической решетки *O* в произвольный узел *l*, имеет вид:

$$\boldsymbol{r}_l = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3, \qquad (9.104)$$

где $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ – векторы трансляций, l_1, l_2, l_3 – целые числа.

Амплитуда волны, рассеянной атомом в узле *l*, задается выражением

$$A_l(\boldsymbol{S}) = \frac{f(\boldsymbol{S})}{R}\mathrm{e}^{-2\pi i\boldsymbol{S}\boldsymbol{r}_l}, \qquad (9.105)$$

где $f(\boldsymbol{S})$ – атомная амплитуда (9.52), $\boldsymbol{S}$ – вектор рассеяния (9.51).

Амплитуда рассеяния всеми *N* узлами кристалла равна

$$A(\boldsymbol{S}) = \frac{f(\boldsymbol{S})}{R}\sum_{l=0}^{N-1}\mathrm{e}^{-2\pi i\boldsymbol{S}\boldsymbol{r}_l}. \qquad (9.106)$$

Учитывая, что $\boldsymbol{S} = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$, где h_1, h_2, h_3 – координаты вектора $\boldsymbol{S}$ в обратном пространстве, и $\boldsymbol{S}\boldsymbol{r}_l = h_1l_1 + h_2l_2 + h_3l_3$, запишем (9.106) как

$$A(\boldsymbol{S}) = \frac{f(\boldsymbol{S})}{R}\sum_{l_1=0}^{N_1-1}\mathrm{e}^{-2\pi ih_1l_1}\sum_{l_2=0}^{N_2-1}\mathrm{e}^{-2\pi ih_2l_2}\sum_{l_3=0}^{N_3-1}\mathrm{e}^{-2\pi ih_3l_3}. \qquad (9.107)$$

Каждый из членов $\sum_{l_j=0}^{N_j-1}\mathrm{e}^{-2\pi ih_jl_j}$ представляет собой геометрическую прогрессию типа a, aq, aq^2,..., aq^{n-1}, где $a = 1$, $q = \mathrm{e}^{-2\pi ih_j}$. Сумма геометрической прогрессии Σ равна $\Sigma = a\frac{q^n - 1}{q - 1}$. Поэтому

$$\sum_{l_j=0}^{N_j-1} \mathrm{e}^{-2\pi i h_j l_j} = \frac{\mathrm{e}^{-2\pi i h_j N_j} - 1}{\mathrm{e}^{-2\pi i h_j} - 1}. \qquad (9.108)$$

Интенсивность рассеяния кристаллом равна

$$I(\boldsymbol{S}) = \frac{f^2(\boldsymbol{S})}{R^2}\left|A(\boldsymbol{S})\right|^2. \qquad (9.109)$$

Так как $\left|\mathrm{e}^{-ix} - 1\right|^2 = (\mathrm{e}^{-ix} - 1)(\mathrm{e}^{ix} - 1) = 2(1 - \cos x) = 4\sin^2\frac{x}{2}$, то

$$I(\boldsymbol{S}) = \frac{f^2(\boldsymbol{S})}{R^2}\frac{\sin^2(\pi h_1 N_1)}{\sin^2(\pi h_1)}\frac{\sin^2(\pi h_2 N_2)}{\sin^2(\pi h_2)}\frac{\sin^2(\pi h_3 N_3)}{\sin^2(\pi h_3)}, \qquad (9.110)$$

и

$$L(\boldsymbol{S}) = \frac{\sin^2(\pi h_1 N_1)}{\sin^2(\pi h_1)}\frac{\sin^2(\pi h_2 N_2)}{\sin^2(\pi h_2)}\frac{\sin^2(\pi h_3 N_3)}{\sin^2(\pi h_3)} \qquad (9.111)$$

есть *интерференционная функция Лауэ* трехмерной решетки $L(S)$. Функцию $L(S)$ обычно записывают в виде

$$L(\boldsymbol{S}) = \prod_{j=1,2,3}\frac{\sin^2(\pi h_j N_j)}{\sin^2(\pi h_j)}. \qquad (9.112)$$

9.4.3. Анализ интерференционной функции

Для анализа функции $L(S)$ рассмотрим интерференционную функцию одномерной решетки $L(x) = \dfrac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x}$, где $x = \pi h$. $L(x)$ является четной периодической функцией с периодом π.

Применяя дважды правило Лопиталя, получаем, что *главные максимумы* интерференционной функции $L(x)$ находятся в точках $x = \pi n$, где $n = 0, \pm 1, \pm 2, ...$, и принимают значения N^2.

Нулевые значения функция $L(x)$ принимает в точках $x = \pi k/N$, где $k = \pm 1, \pm 2, ..., \pm(N/2 - 1)$. Около главного максимума функция$L(x)$ впервые обращается в нуль в точках $x = \pm \pi/N$, поэтому ширина главного максимума $\Delta x = 2\pi/N$.

Переходя к интерференционной функции $L(S)$, получаем, что главные максимумы находятся в точках $h_j = H_j$, где H_j – целые чис-

ла; высота главного максимума равна $N^2 = N_1^2 N_2^2 N_3^2$, а полуширина главного максимума – $\Delta h_j = 1/N_j$ (рис. 9.71).

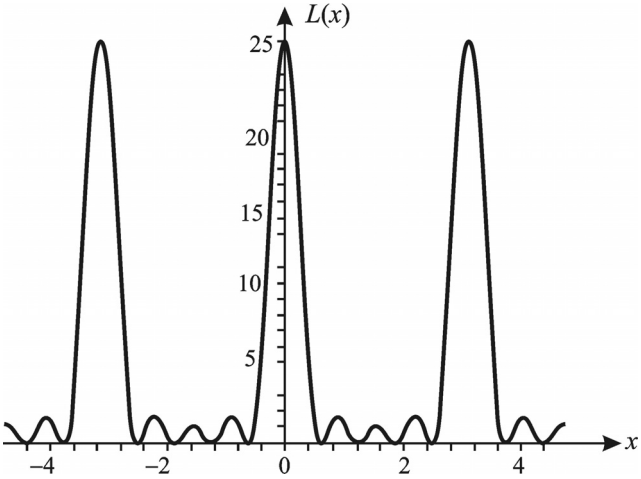


Рис. 9.71. График интерференционной функции $L(x) = \dfrac{\sin^2 5x}{\sin^2 x}$

Таким образом, интенсивность рассеяния кристаллом в главном максимуме равна

$$I_{\text{макс}}(\boldsymbol{S}) = \frac{f^2(\boldsymbol{S})}{R^2} N_1^2 N_2^2 N_3^2 . \qquad (9.113)$$

9.4.4. Интерференционное уравнение

Итак, главные максимумы интерференционной функции существуют при $h_1 = H$, $h_2 = K$, $h_3 = L$, где H, K, L – целые числа. Отсюда следует, что $\boldsymbol{S} = H\boldsymbol{b}_1 + K\boldsymbol{b}_2 + L\boldsymbol{b}_3 = \boldsymbol{H}_{HKL}$. Поскольку $\boldsymbol{S} = (\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0)/\lambda$, то получаем соотношение

$$\frac{\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0}{\lambda} = \boldsymbol{H}_{HKL} , \qquad (9.114)$$

которое является интерференционным уравнением (9.92).

Таким образом, если вектор рассеяния $\boldsymbol{S}$ совпадает с вектором обратной решетки $\boldsymbol{H}_{HKL}$, то это отвечает условию возникновения главного максимума интерференционной функции. Это позволяет

считать, что узлы обратной решетки определяют координаты главных максимумов в обратном пространстве.

Умножив скалярно $\boldsymbol{H}_{HKL}$ на базисные векторы прямой решетки $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$, получим: $\boldsymbol{a}_1\boldsymbol{H}_{HKL} = H$, $\boldsymbol{a}_2\boldsymbol{H}_{HKL} = K$, $\boldsymbol{a}_3\boldsymbol{H}_{HKL} = L$. Отсюда подставив эти значения в формулу (9.113), получим *уравнения Лауэ*:

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0) &= H\lambda,\\ (\boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0) &= K\lambda,\\ (\boldsymbol{a}_3, \boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0) &= L\lambda.\end{aligned} \qquad (9.115)$$

Целые числа H, K, L называются *индексами интерференции*и отличаются от индексов плоскостей h,k,l тем, что могут иметь общий множитель.

В тригонометрической форме уравнения Лауэ имеют вид:

$$\begin{aligned}a_1(\cos\alpha_{10} - \cos\alpha_1) &= H\lambda,\\ a_2(\cos\alpha_{20} - \cos\alpha_2) &= K\lambda,\\ a_3(\cos\alpha_{30} - \cos\alpha_3) &= L\lambda,\end{aligned} \qquad (9.116)$$

где α_{10}, α_{20}, α_{30} и α_1, α_2, α_3 – углы между первичным и рассеянным лучами с соответствующими осями координат ($\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$).

Каждое из уравнений (9.116) является уравнением конуса. Например, конус с осью $\boldsymbol{a}_1$ записывается уравнением:

$$\cos\alpha_1 = \cos\alpha_{10} - H\lambda/a_1. \qquad (9.117)$$

Решением системы уравнений (9.116) является одновременное пересечение трех конусов по общей образующей. Так как направляющие косинусы связаны (для ортогональной системы) соотношением: $\cos^2\alpha_1 + \cos^2\alpha_2 + \cos^2\alpha_3 = 1$, то эта система решается введением четвертой переменной: длины волны λ (непрерывный спектр), изменением углов α_{10}, α_{20}, α_{30} путем вращения или использования образца с хаотичной ориентацией кристаллитов (зерен).

9.4.5. Фактор формы кристалла

Конечность размеров кристалла является одним из видов нарушения периодичности и проявляется в уширении узлов обратной решетки. Область, заполняемая главным максимумом интенсивности, описывается векторным соотношением $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{H} + \Delta\boldsymbol{S}$. Ширина главного максимума вдоль осей $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ равна соответственно $\Delta h_1 = 1/N_1$, $\Delta h_2 = 1/N_2$, $\Delta h_3 = 1/N_3$, т.е. обратно пропорциональна числу ячеек кристалла вдоль осей $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ соответственно. Поэто-

му область обратного пространства (узла обратной решетки), где интерференционная функция отлична от нуля, имеет вид параллелепипеда со сторонами: $\Delta \boldsymbol{b}_1 = \boldsymbol{b}_1/N_1$, $\Delta \boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{b}_2/N_2$, $\Delta \boldsymbol{b}_1 = \boldsymbol{b}_3/N_3$. Отсюда следует, что объем узла обратной решетки равен

$$\Delta V^* = \Delta \boldsymbol{b}_1 \left[\Delta \boldsymbol{b}_2 \, \Delta \boldsymbol{b}_3 \right] = \frac{V^*_{\text{яч}}}{N_1 N_2 N_3} = \frac{1}{N_1 N_2 N_3 V_{\text{яч}}} = \frac{1}{V_0}, \qquad (9.118)$$

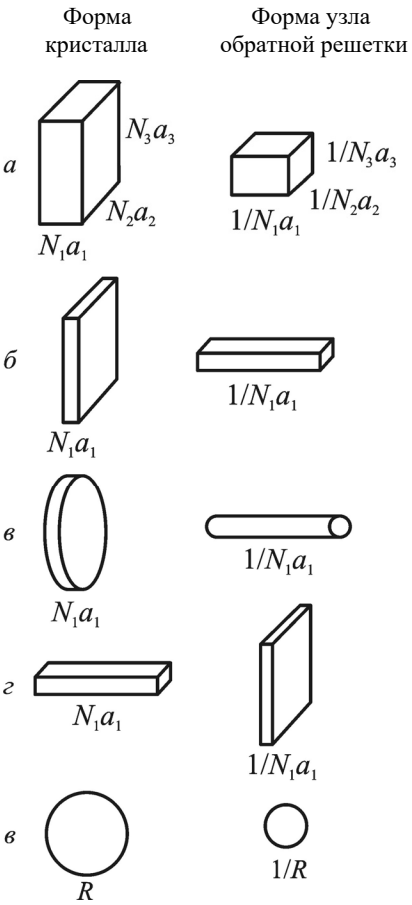


Рис. 9.72. Связь формы узлов обратной решетки с формой кристалла

где $V_{\text{яч}}$ и $V^*_{\text{яч}}$ – соответственно объемы прямой и обратной ячеек; V_0 – объем кристалла. Из соотношения (9.118) следует, что объем узла обратной решетки, увеличивается с уменьшением размера кристалла.

Для кристалла в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами N_1a_1, N_2a_2, N_3a_3 узлы обратной решетки имеют размеры $1/N_1a_1$, $1/N_2a_2$, $1/N_3a_3$ (рис. 9.72,*а*).

При малых размерах, например N_1a_1 (кристалл в виде тонкой пластинки), соответствующие узлы обратной решетки имеют вид длинных стержней прямоугольного сечения, расположенных перпендикулярно к плоскости пластинки (рис. 9.72,*б*).

Для кристаллов в форме диска с малой толщиной узлы обратной решетки имеют вид круглых стержней (рис. 9.72,*в*).

Если размеры кристалла малы в двух направлениях, например N_1a_1 и N_2a_2, то узел обратной решетки имеет вид тон-

кой пластины, расположенных перпендикулярно к длинной оси кристалла (рис. 9.72,*г*).

Кристаллу сферической формы радиуса R соответствует узел обратной решетки тоже сферической формы радиуса $1/R$ (рис. 9.72,*д*).

Кристаллу в виде трехосного эллипсоида с осями N_1a_1, N_2a_2, N_3a_3 отвечают узлы обратной решетки с осями $1/N_1a_1$, $1/N_2a_2$, $1/N_3a_3$.

Связь формы кристалла с формой узлов обратной решетки определяется *фактором формы* (форм-фактором).

9.4.6. Геометрическая интерпретация интерференционного уравнения

Интерференционное уравнение (9.114) допускает простую геометрическую интерпретацию, которая позволяет находить направления дифракционных максимумов.

Найдем обратную решетку кристалла, подсчитав длину обратных векторов и углы между ними по известным формулам. Построим в определенном масштабе сетку обратной решетки, содержащую, например, векторы $\boldsymbol{b}_1$ и $\boldsymbol{b}_2$ (рис. 9.73).

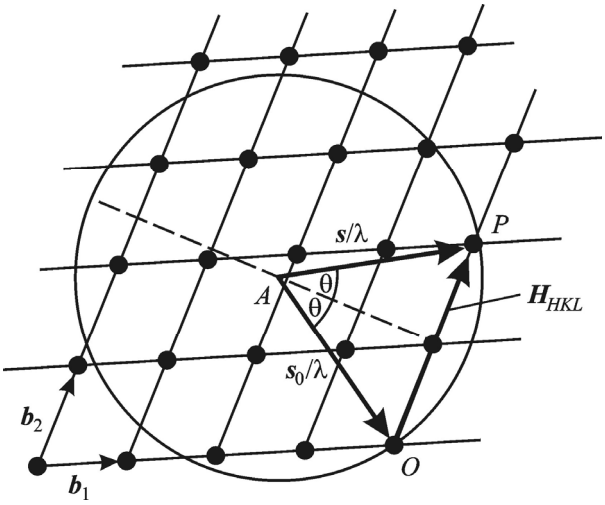


Рис. 9.73. Графическое изображение интерференционного уравнения в обратном пространстве

Примем любой узел обратной решетки за начальный узел O. Пусть на кристалл падает луч в направлении $\boldsymbol{s}_0$ (по отношению к обратной решетке). В этом же масштабе отложим от начального узла отрезок $1/\lambda$. Точку A примем за начало вектора $\boldsymbol{s}_0/\lambda$. Опишем с центром в A сферу радиусом $1/\lambda$, которую называют *сферой распространения* (иногда *сферой Эвальда* или *сферой отражения*). Сфера распространения всегда проходит через начальный узел O. Если сфера распространения пересечет еще какой-нибудь узел, например P, то возможно появление дифракционного максимума, так как из равнобедренного треугольника AOP следует, что в этом случае выполняется интерференционное уравнение $(\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0)/\lambda = \boldsymbol{H}_{HKL}$.

Используя обратную решетку, покажем, что в интерференционное уравнение включено соотношение Вульфа–Брэгга. Воспользуемся геометрической интерпретацией интерференционного уравнения в пространстве обратной решетки (см. рис. 9.73). Так как вектор обратной решетки $\boldsymbol{H}_{HKL}$ перпендикулярен к отражающей плоскости с индексами (hkl), то след этой плоскости показан пунктиром. Тогда

$$|\boldsymbol{H}_{HKL}| = 2\sin\theta/\lambda, \qquad (9.119)$$

причем индексы интерференции H, K, L пропорциональны индексам отражающей плоскости: $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$ и $|\boldsymbol{H}_{HKL}| = n|\boldsymbol{H}_{hkl}|$. С другой стороны $|\boldsymbol{H}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$, где d_{hkl} – межплоскостное расстояние для плоскостей с индексами (hkl). Тогда $|\boldsymbol{H}_{HKL}| = n|\boldsymbol{H}_{hkl}| = 2\sin\theta/\lambda$, откуда получаем формулу Вульфа–Брэгга $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$.

Интерпретация интерференционного уравнения Бриллюэном. В физике твердого тела для описания дифракции используют волновые векторы $\boldsymbol{k}_0 = (2\pi/\lambda)\boldsymbol{s}_0$, $\boldsymbol{k} = (2\pi/\lambda)\,\boldsymbol{s}$, вектор рассеяния $\boldsymbol{K} = 2\pi\boldsymbol{S}$ и вектор обратной решетки $\boldsymbol{g} = (2\pi/\lambda)\boldsymbol{H}$. Тогда интерференционное уравнение (9.114) записывается в виде $\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0 = \boldsymbol{g}$ или

$$\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k} = \boldsymbol{g}', \qquad (9.120)$$

где $\boldsymbol{g}' = -\boldsymbol{g}$ тоже является вектором обратной решетки. Если через середину вектора $\boldsymbol{g}'$ провести плоскость B перпендикулярную $\boldsymbol{g}'$, то проекция вектора $\boldsymbol{k}_0$ на $\boldsymbol{g}'$ равна $1/2\,g'$ (рис. 9.74).

Поскольку плоскость B является одной из граней первой зоны Бриллюэна, то интерференционное уравнение (9.119) выполняется

в том случае, когда вектор $\boldsymbol{k}_0$ заканчивается на первой зоне Бриллюэна[1].

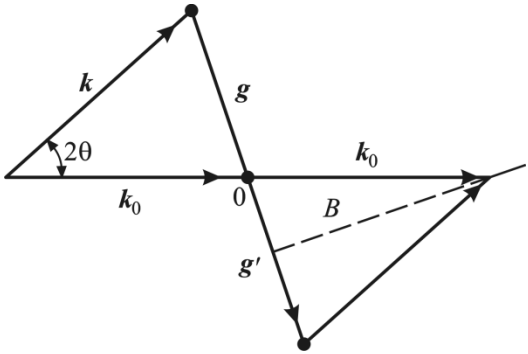


Рис. 9.74. Геометрическая интерпретация интерференционного уравнения Бриллюэном

Метод Лауэ. При съемке монокристалла на монохроматическом излучении в общем случае сфера распространения проходит только через начальный узел, и дифракционные максимумы отсутствуют. Для получения дифракционной картины надо либо вращать монокристалл, либо в качестве образца использовать поликристалл.

Получение дифракционной картины от неподвижного монокристалла возможно при использовании непрерывного спектра излучения. Непрерывный спектр имеет длинноволновую и коротковолновую границы. Первая, λ_m, определяется поглощением в окошке рентгеновской трубки, вторая, λ_0, – максимальным значением напряжения на рентгеновской трубке. Поэтому в пространстве обратной решетки можно провести бесконечное число сфер, ограниченных, с одной стороны, сферой радиусом $r = 1/\lambda_m$, а с другой – сферой радиусом $R = 1/\lambda_0$. Все эти сферы проходят через начальный узел O, а их центры лежат на отрезке O_1O_2 в направлении первичного луча $\boldsymbol{s}_0$ (рис. 9.75).

Любой из узлов, находящихся в пространстве между ограничивающими сферами, пересекается одной из непрерывного набора сфер распространения, что отвечает условию возникновения дифракционного максимума. Таким образом, число узлов, находящихся между ограничивающими сферами, определяет число дифракционных максимумов. Направление любого максимума определяется просто. Найдем, например, направление максимума, обусловленного узлом M. Проведем в узел M из начального узла O вектор обратной решетки $\boldsymbol{H}$. Из точки L – середины вектора $\boldsymbol{H}$ –

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. П. 1.2.8.

восстановим перпендикуляр к ***H***. Пересечение этого перпендикуляра с направлением первичного луча $\boldsymbol{s}_0$ дает точку *K*, являющуюся центром сферы отражения, пересекающей узел *M*. Проведя из точки *K* в точку *M* прямую, получим искомое направление дифракционного максимума.

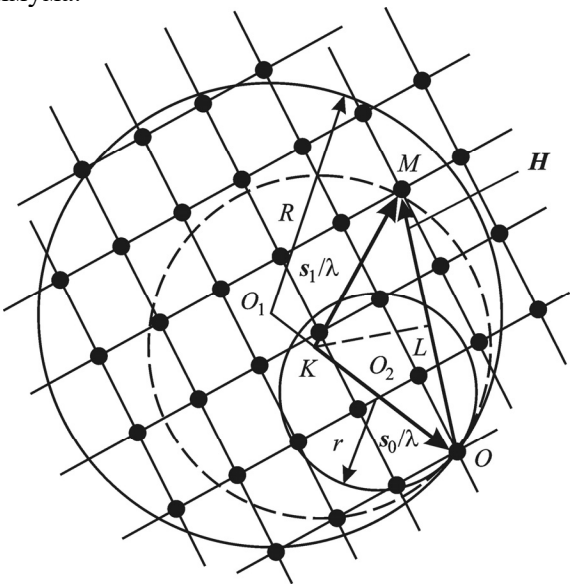


Рис. 9.75. Построение сфер распространения (сфер Эвальда) для непрерывного спектра

Наблюдаемая при непрерывном спектре излучения дифракционная картина от неподвижного монокристалла регистрируется на плоской фотопленке, расположенной перпендикулярно к первичному пучку (перед или за монокристаллом по ходу первичного пучка). Такой метод получения дифракционной картины носит название *метода Лауэ*. Получаемые дифракционные пятна располагаются по характерным кривым, называемым *зональными* (эллипсы, параболы, гиперболы, прямые – примеры зональных кривых приведены на рис. 9.94 и 9.95).

Метод вращения монокристалла. На монохроматическом (или характеристическом) излучении дифракционную картину от монокристалла можно получить при его вращении вокруг какого-либо кристаллографического направления (обычно главного). Первич-

ный пучок при этом направляют перпендикулярно к оси вращения, а дифракционную картину регистрируют на фотопленке, размещенной по цилиндрической поверхности кассеты, расположенной вокруг кристалла. Ось кассеты совпадает с осью вращения кристалла.

Дифракционные пятна на рентгенограммах вращения располагаются по прямым линиям, называемым *слоевыми*.

Геометрия дифракционной картины интерпретируется с помощью обратной решетки. Пусть, например, кристалл вращается вокруг направления [001], т.е. вокруг оси $\boldsymbol{a}_3$. Используя свойства обратной решетки, получаем, что $\boldsymbol{b}_1 \perp \boldsymbol{a}_3$, $\boldsymbol{b}_2 \perp \boldsymbol{a}_3$, откуда следует, что плоскость, содержащая векторы $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, перпендикулярна к оси вращения.

Направим первичный пучок рентгеновских лучей перпендикулярно к оси $\boldsymbol{a}_3$ так, чтобы он проходил через начальный узел O обратной решетки, лежащий на оси вращения (рис. 9.76).

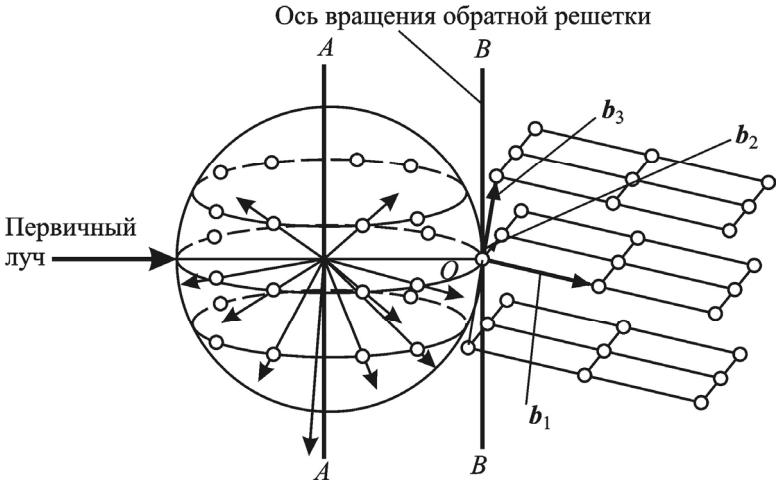


Рис. 9.76. Объяснение возникновения слоевых линий на рентгенограмме вращения монокристалла

Построим по общим правилам сферу распространения с радиусом 1/λ. Если кристалл вращается вокруг оси AA, то вместе с ним вращается обратная решетка вокруг параллельной оси BB. При этом узлы обратной решетки пересекают сферу распространения, и в момент пересечения появляются дифракционные лучи. Нетрудно

видеть, что возникающие при вращении кристалла дифракционные лучи располагаются по образующим конусов, ось которых совпадает с осью вращения кристалла. Пересечение таких конусов с пленкой, расположенной по цилиндру, ось которого совпадает с осью конусов, приводит к образованию слоевых линий. Для удобства расчетов считают обратную решетку неподвижной, а сферу распространения – вращающейся в направлении, противоположном вращению кристалла.

Метод порошков. Если неподвижный образец представляет собой поликристалл с хаотично ориентированными мелкими ($\leq 10^{-2}$ мм) кристаллитами или кристаллический порошок, то при облучении его монохроматическим или характеристическим излучением возникает отчетливая дифракционная картина, которую можно объяснить, используя понятие обратной решетки. Вследствие произвольной ориентировки кристаллитов и их большого числа обратная решетка поликристалла представляет собой ряд концентрических сфер с радиусами H_1, H_2, H_3, … H_i, … H_n, характеризующими все возможные значения векторов обратной решетки $\boldsymbol{H}_i$. Проведем первичный луч в центр указанных сфер, который играет роль начального узла обратной решетки поликристалла (рис. 9.77).

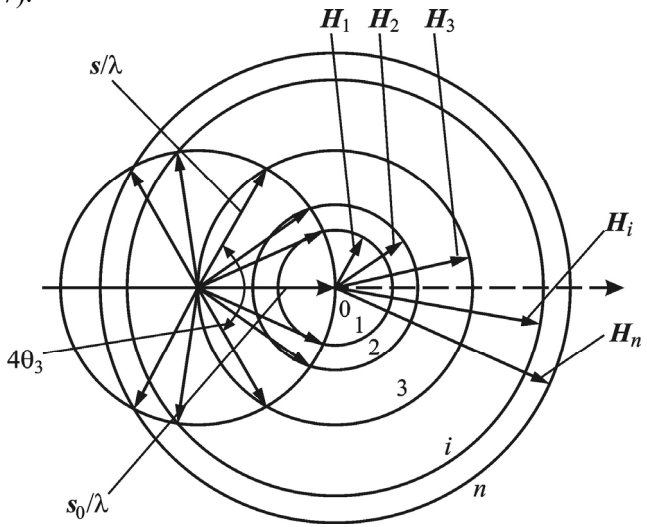


Рис. 9.77. Объяснение дифракционной картины, образующейся от поликристаллического образца

Построенная на этом луче сфера распространения пересекается сферами обратной решетки поликристалла по окружностям. Таким образом, дифракционные лучи лежат на поверхности конусов, осью которых является пучок первичных лучей, а их углы раствора равны 4θ. На один и тот же дифракционный конус накладываются отражения от плоскостей с разными индексами, но с одинаковыми значениями *d*, т.е. с одинаковыми значениями *H*.

Пересечение дифракционных конусов с плоской пленкой, расположенной перпендикулярно к первичному пучку, приводит к возникновению дифракционной картины в виде концентрических окружностей. На фотопленке, расположенной по цилиндру, ось которого перпендикулярна к первичному пучку, регистрируются дифракционные максимумы в виде кривых четвертого порядка (пересечение конусов с цилиндром). Этот метод получения дифракционной картины называется *методом порошков* (или *поликристаллов*).

Таким образом, для рентгенографического изучения кристаллических веществ используются три основных метода: метод Лауэ, метод вращения монокристалла и метод порошков.

9.4.7. Уширение дифракционных линий

Основными причинами уширения дифракционных линий являются мелкодисперсность и микронапряжения.

Формула Селякова-Шерера. Рассмотрим отражение *H*00 для кристалла ортогональной сингонии. Из-за конечных размеров кристалла вектор обратной решетки $\boldsymbol{H}_{H00}$ размывается в радиальном направлении на величину

$$|\Delta \boldsymbol{H}_{H00}| = \Delta H_{H00} |\boldsymbol{b}_1| = 1/(N_1 a_1) = 1/D_{[100]}, \qquad (9.121)$$

где $D_{[100]}$ – размер кристалла в направлении [100]. С учетом соотношения (9.119) $|\boldsymbol{H}_{HKL}| = 2\sin\theta/\lambda$ получим

$$\Delta H_{HKL} = \frac{\cos\theta}{\lambda}\Delta(2\theta) \qquad (9.122)$$

и $\Delta(2\theta) = \Delta H_{H00}\lambda/\cos\theta = \lambda/(D_{[100]}\cos\theta)$. В общем случае уширение дифракционной линии из-за мелкодисперсности $\Delta(2\theta)$ определяется *формулой Селякова-Шерера*

$$\Delta(2\theta) = \frac{k\lambda}{D_{hkl}\cos\theta}, \qquad (9.123)$$

где D_{hkl} – размер кристалла в направлении нормали к отражающей плоскости (hkl), k – множитель, учитывающий форму кристалла.

Размытие линий, определяемое этой формулой, зависит от D_{hkl} и возрастает при увеличении угла рассеяния θ по закону $\sec\theta$.

Соотношение (9.123) получается из рассмотрения рис. 9.78.

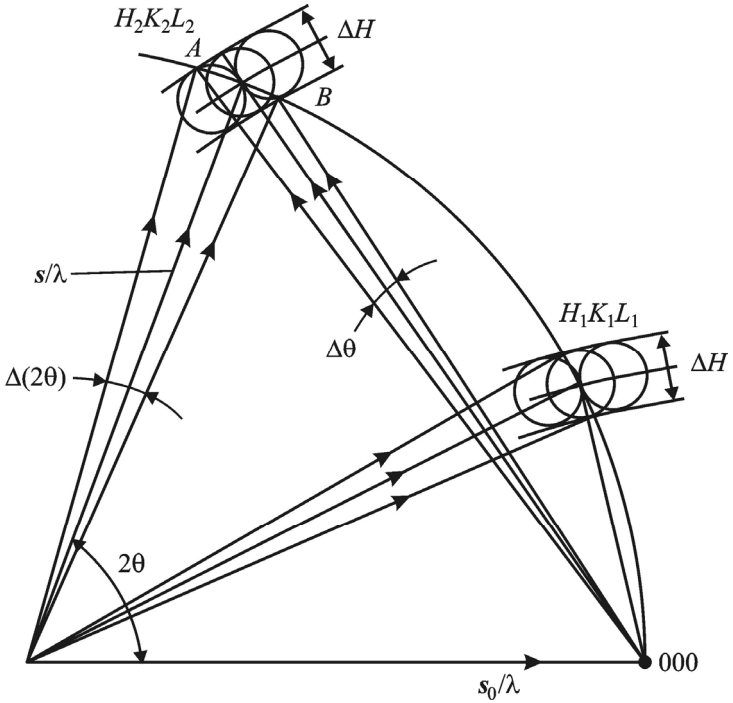


Рис. 9.78. К выводу связи между размытием узла обратной решетки и уширением дифракционной линии

Узел HKL обратной решетки поликристалла размыт в радиальном направлении на ΔH, что соответствует $\Delta(2\theta) = AB/(1/\lambda) = \Delta H\lambda/\cos\theta$, откуда следует соотношение (9.123).

Влияние микродеформаций. Рассмотрим теперь уширение дифракционных линий из-за наличия в поликристаллическом образце микродеформаций. Если в кристалле существуют однородные

упругие напряжения, то это вызывает изменение межплоскостного расстояния, и на рентгенограмме наблюдается лишь смещение дифракционных линий. Если же образец деформирован пластически, то в нем имеются блоки как сжатые, так и растянутые, и исследуемый образец можно характеризовать целым набором межплоскостных расстояний, лежащих в пределах $d_0 \pm \Delta d$.

Если значения межплоскостного расстояния лежат в пределах от $d_0 - \Delta d$ до $d_0 + \Delta d$, то, дифференцируя уравнение Вульфа–Брэгга, получим

$$\Delta(2\theta) = -2\operatorname{tg}\theta\left|\frac{\Delta d}{d}\right|_{\max}. \qquad (9.124)$$

Обычно вместо $|\Delta d/d|_{\max}$ берут $\langle\Delta d/d\rangle$, причем принимают $\langle\Delta d/d\rangle = \frac{1}{2}|\Delta d/d|_{\max}$. Тогда уширение дифракционной линии, размытой за счет микродеформаций, принимает вид

$$\Delta(2\theta) = 4\left\langle\frac{\Delta d}{d}\right\rangle\operatorname{tg}\theta. \qquad (9.125)$$

Размытие линий, определяемое этой формулой, зависит от средней относительной деформации $\langle\Delta d/d\rangle$ и возрастает при увеличении угла рассеяния θ по закону $\operatorname{tg}\theta$. Однако $\Delta d/d = \sigma/E_{hkl}$, где E_{hkl} – модуль Юнга, величина которого зависит от кристаллографического направления в кристалле. Поэтому, если $\langle\sigma\rangle$ одинаково по всем направлениям в кристалле, то

$$\Delta(2\theta) = 4\frac{\langle\sigma\rangle}{E_{hkl}}\operatorname{tg}\theta, \qquad (9.126)$$

и размытие, следовательно, зависит не только от угла θ, но и от индексов отражающей плоскости.

Представляет интерес рассмотрение размытия узлов обратной решетки в радиальном направлении из-за мелкодисперсности и микродеформаций. Подставляя в формулу (9.122) выражения (9.123) и (9.125), получаем

$$\Delta H_{\text{д}}(2\theta) = \frac{k'}{D_{hkl}} \neq f(H),$$

$$\Delta H_{\text{н}}(2\theta) = 2H\left\langle\frac{\Delta d}{d}\right\rangle, \qquad (9.127)$$

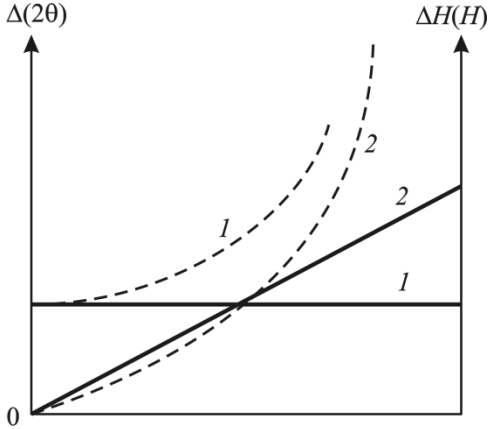


Рис. 9.79. Зависимость $\Delta H(H)$ (сплошные линии) и $\Delta(2\theta)$ (пунктирные линии) для мелкодисперсности (*1*) и микродеформации (*2*)

где $\Delta H_д(2\theta)$ и $\Delta H_и(2\theta)$ – размытие узлов обратной решетки в радиальном направлении из-за мелкодисперсности и микродеформаций соответственно. Как видно из (9.127), $\Delta H_д \neq f(H)$, а $\Delta H_н \sim H$, т.е. при наличии мелкодисперсности все узлы обратной решетки размыты одинаково, тогда как из-за микродеформаций нулевой узел не размывается, а величина размытия остальных узлов пропорциональна длине вектора H (рис. 9.79).

9.4.8. Структурный множитель

Откажемся от некоторых упрощений, использованных при выводе интерференционной функции – о том, что кристалл состоит из атомов одного сорта и имеет примитивную решетку Бравэ. Очевидно, что это не приведет к возникновению новых максимумов интерференционной функции, возникающих при условии $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{H}_{HKL}$. Тот факт, что кристалл имеет непримитивную решетку Бравэ и состоит из атомов разного сорта, учитывает структурная амплитуда.

Структурная амплитуда (трансформанта Фурье элементарной ячейки) представлена выражением (9.95)

$$F(\boldsymbol{H}) = \sum_{j=1}^{n} f_j \mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{H}\boldsymbol{r}_j} .$$

Так как $\boldsymbol{H} = \sum_{i=1}^{3} H_i \boldsymbol{b}_i$ ($\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ – базисные векторы обратной решетки), $\boldsymbol{r}_j = \sum_{i=1}^{3} m_{ji} \boldsymbol{a}_i$ ($\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ – базисные векторы прямой ре-

шетки), m_{j1}, m_{j2}, m_{j3}, – координаты j-атома в элементарной ячейке, то $\boldsymbol{Hr}_j = H_1m_{j1} + H_2m_{j2} + H_3m_{j3}$ и выражение для структурной амплитуды принимает вид

$$F(\boldsymbol{H}) = \sum_{j=1}^{n} f_j \mathrm{e}^{-2\pi i(H_1m_{j1}+H_2m_{j2}+H_3m_{j3})} \qquad (9.128)$$

или
$$F(\mathrm{H}) = \sum_{j=1}^{n} f_j \Big[\cos 2\pi\big(H_1m_{j1} + H_2m_{j2} + H_3m_{j3}\big) - i\sin 2\pi\big(H_1m_{j1} + H_2m_{j2} + H_3m_{j3}\big)\Big].$$

Если $\boldsymbol{H}$ и $\boldsymbol{r}_j$ записать в виде

$$\boldsymbol{H} = H\boldsymbol{b}_1 + K\boldsymbol{b}_2 + L\boldsymbol{b}_3, \;\; \boldsymbol{r}_j = x_j\boldsymbol{a}_1 + y_j\boldsymbol{a}_2 + z_j\boldsymbol{a}_3,$$

то выражение (9.128) принимает вид

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{n} f_j \, \mathrm{e}^{-2\pi i\left(Hx_j+Ky_j+Lz_j\right)}. \qquad (9.129)$$

Если ячейка обладает центром симметрии, находящимся в начале координат, то структурная амплитуда является действительным числом

$$F_{HKL} = 2\sum_{j=1}^{n} f_j \Big[\cos 2\pi\big(Hx_j + Ky_j + Lz_j\big)\Big]. \qquad (9.130)$$

Для примитивной решетки в случае структуры с одинаковыми атомами, находящимися в узлах решетки, $F_{HKL} = f$.

При наблюдении рассеяния под малыми углами (вблизи первичного пучка) $F(0) = f(0) = Z$.

Интенсивность дифракционных максимумов пропорциональна квадрату структурной амплитуды $|F(\boldsymbol{H})|^2$, называемому *структурным множителем*.

Структурная амплитуда и структурный множитель содержат информацию о координатах и типе атомов в элементарной ячейке.

Рассмотрим несколько примеров вычисления структурного множителя.

Объемно-центрированная решетка. Базис объемноцентрированной решетки записывается в виде[1]

[1] Физическое материаловедение. Т.1. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. П. 1.2.2.

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}.$$

Подставим значения координат базиса в формулу для структурной амплитуды, считая, что в структуре присутствуют атомы одного сорта с рассеивающей способностью f:

$$F_{HKL} = f\left\{1 + e^{\pi i(H+K+L)}\right\} = f\left\{1 + (-1)^{H+K+L}\right\}. \qquad (9.131)$$

Таким образом, если

$$H + K + L = 2n, \quad \text{то} \quad F_{HKL} = 2f \quad \text{и} \quad |F_{HKL}|^2 = 4f^2;$$
$$H + K + L = 2n + 1, \quad \text{то} \quad F_{HKL} = 0 \quad \text{и} \quad |F_{HKL}|^2 = 0.$$

Следовательно, при рассеянии рентгеновских лучей кристаллами с объемноцентрированной решеткой получаются только такие отражения, которые соответствуют четным значениям суммы $H + K + L$, причем интенсивность этих отражений в четыре раза выше интенсивности отражения от плоскости с теми же индексами примитивной решетки. Индексы интерференционных максимумов H, K, L в отличие от индексов отражающей плоскости имеют общий множитель, который определяет порядок отражения. Например, отражение с индексами интерференции 200 является отражением второго порядка от плоскости с индексами (100).

Структура типа CsCl. Отличие этой структуры от объемноцентрированной решетки заключается в том, что рассеивающие способности атомов различны. Базис структуры CsCl имеет вид

$$\begin{array}{ll} \text{Cs} & \left|0\ 0\ 0\right|, \\ \text{Cl} & \left|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right| \end{array}.$$

Подставляя атомные амплитуды и координаты базиса в (9.129) получим, если

$$H + K + L = 2n, \quad \text{то} \quad F_{HKL} = f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} \quad \text{и} \quad |F_{HKL}|^2 = |f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}}|^2;$$
$$H + K + L = 2n + 1, \quad \text{то} \quad F_{HKL} = f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}} \quad \text{и} \quad |F_{HKL}|^2 = |f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}}|^2.$$

Таким образом, если сумма индексов четная, то возникает сильный максимум, при нечетной сумме – слабый.

Гранецентрированная решетка. Базис гранецентрированной решетки имеет следующий вид:

$$\left|\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix}\right|.$$

Подставляя координаты базиса в формулу структурной амплитуды, получим

$$\begin{aligned} F_{HKL} &= f\left\{1+\mathrm{e}^{-\pi i(H+K)}+\mathrm{e}^{-\pi i(H+L)}+\mathrm{e}^{-\pi i(K+L)}\right\}= \\ &= f\{1+\cos[\pi(H+K)]+\cos[\pi(H+L)]+\cos[\pi(K+L)]\}. \end{aligned} \tag{9.132}$$

Если H, K, L – несмешанные, т.е. либо все четные, либо все нечетные (нуль считается четным числом), то $|F_{HKL}|^2 = 16f^2$. Если H, K, L – смешанные, то $|F_{HKL}|^2 = 0$. Таким образом, для гранецентрированной решетки наблюдаются отражения с индексами 111, 200, 220, 211 и т.д. Отражения с индексами 100, 110, 210, 211 и т.д. в этом случае будут отсутствовать.

Из приведенных примеров видно, что при расчете структурного множителя учитываются только координаты базиса и рассеивающая способность атомов, в то же время структурный множитель не зависит от размера и формы ячейки.

Структура типа NaCl. Кристалл NaCl имеет ГЦК решетку. Элементарная ячейка содержит четыре атома Na и четыре атома Cl. Базис структуры NaCl имеет вид

$$\mathrm{Cl}\left|\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix}\right|,\ \mathrm{Na}\left|\begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & 1 & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & 1 & 1 \end{matrix}\right|.$$

Эту структуру можно описать совокупностью двух ГЦК решеток, сдвинутых друг относительно друга на $\frac{1}{4}[111]$. Для этого случая находим

$$\begin{aligned} F_{HKL} &= f_{\mathrm{Cl}}\left\{1+\mathrm{e}^{-\pi i(H+K)}+\mathrm{e}^{-\pi i(H+L)}+\mathrm{e}^{-\pi i(K+L)}\right\}+ \\ &+f_{\mathrm{Na}}\left\{\mathrm{e}^{-\pi i(H+K+L)}+\mathrm{e}^{-\pi i(2H+2K+L)}+\mathrm{e}^{-\pi i(2H+K+2L)}+\mathrm{e}^{-\pi i(H+2K+2L)}\right\}= \\ &= F_{\text{гц}}\left\{f_{\mathrm{Cl}}+f_{\mathrm{Na}}\mathrm{e}^{-\pi i(H+K+L)}\right\}, \end{aligned} \tag{9.133}$$

где $F_{гц}$ – единичная структурная амплитуда гранецентрированной решетки

$$F_{гц} = 1 + e^{-\pi i(H+K)} + e^{-\pi i(H+L)} + e^{-\pi i(K+L)}. \qquad (9.134)$$

Из полученного выражения видно, что при рассеянии рентгеновских лучей на кристаллах со структурой типа NaCl присутствуют отражения, имеющие несмешанные индексы, так как в случае смешанных индексов $F_{гц} = 0$. Если

$H + K + L = 2n$, то $F_{HKL} = 4(f_{Na} + f_{Cl})$ и $|F_{HKL}|^2 = 16|f_{Na} + f_{Cl}|^2$;

$H + K + L = 2n + 1$, то $F_{HKL} = 4(f_{Na} - f_{Cl})$ и $|F_{HKL}|^2 = 16|f_{Na} - f_{Cl}|^2$.

Если кристалл состоит из атомов с близкими атомными номерами, как в случае KCl, то атомные амплитуды f_{Na} и f_{Cl} близки, и интенсивность отражений с нечетной суммой индексов является исчезающе малой.

Структура типа алмаза. Алмаз имеет ГЦК решетку. Структуру алмаза можно описать совокупностью двух ГЦК решеток, сдвинутых друг относительно друга на $\frac{1}{4}[111]$. Базис структуры типа алмаза имеет вид

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \end{vmatrix}.$$

Структурная амплитуда задается выражением

$$F_{HKL} = f\left\{1 + e^{-\pi i(H+K)} + e^{-\pi i(H+L)} + e^{-\pi i(K+L)}\right\} =$$

$$= f\left\{e^{-\frac{1}{2}\pi i(H+K+L)} + e^{-\frac{1}{2}\pi i(3H+3K+L)} + e^{-\frac{1}{2}\pi i(3H+K+3L)} + e^{-\frac{1}{2}\pi i(H+3K+3L)}\right\} =$$

$$= F_{гц} f\left\{1 + e^{-\frac{1}{2}\pi i(H+K+L)}\right\}. \qquad (9.135)$$

Таким образом, структурная амплитуда для алмаза равна:

$F_{HKL} = 0$ при смешанных индексах (погасания ГЦК решетки);

$F_{HKL} = 0$ при $H + K + L = 4n + 2$ (отражения 200, 222, 420);

$F_{HKL} = 8f$ при $H + K + L = 4n$ (отражения 220, 400, 422);

$F_{HKL} = 4f(1 \pm i)\, 4f = \sqrt{2}$ при $H + K + L = 4n \pm 1$ (отражения 111, 311, 331, 333).

Интересным является то обстоятельство, что для плоскости (111) отсутствует отражение второго порядка 222, что обусловливает широкое применение монокристаллов кремния и германия для монохроматизации излучения в рентгенографии и нейтронографии.

Структура типа сфалерита ZnS. Сфалерит (цинковая обманка) имеет ГЦК решетку. Структуру сфалерита можно описать совокупностью двух ГЦК решеток, сдвинутых друг относительно друга на $\frac{1}{4}[111]$, причем в одной из них расположены атомы цинка, а в другой – серы. Базис структуры типа сфалерита имеет вид

$$\mathrm{Zn}\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix},\ \mathrm{S}\begin{vmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \end{vmatrix}.$$

Теперь структурная амплитуда имеет вид

$$F_{HKL} = F_{\text{гц}}\left\{f_{\mathrm{Zn}} + f_{\mathrm{S}}\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\pi i(H+K+L)}\right\}. \qquad (9.136)$$

Для сфалерита структурная амплитуда равна:

$F_{HKL} = 0$ при смешанных индексах (погасания ГЦК решетки);

$F_{HKL} = 4(f_{\mathrm{Zn}} - f_{\mathrm{S}})$ при $H + K + L = 4n + 2$ (отражения 200, 222, 420);

$F_{HKL} = 4(f_{\mathrm{Zn}} + f_{\mathrm{S}})$ при $H + K + L = 4n$ (отражения 220, 400, 422);

$F_{HKL} = 4(f_{\mathrm{Zn}} \pm if_{\mathrm{S}})$ при $H + K + L = 4n \pm 1$ (отражения 111, 311, 331, 333).

Гексагональная плотноупакованная структура. Гексагональную плотнейшую упаковку имеют такие металлы как рений, магний, цинк, α-цирконий, α-титан. Базис гексагональной плотноупакованной структуры имеет вид

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{2} \end{vmatrix},$$

и структурная амплитуда рассматриваемой гексагональной ячейки запишется как

$$F_{HKL} = f\left\{1 + \mathrm{e}^{-2\pi i(\frac{1}{3}H+\frac{2}{3}K+\frac{1}{2}L)}\right\} = f\left\{1 + \mathrm{e}^{-\frac{2}{3}\pi i(H+2K)}\mathrm{e}^{-\pi iL}\right\}. \quad (9.137)$$

Так как $\mathrm{e}^{-\pi iL} = \cos(\pi L) + i\sin(\pi L)$,

а L – целые числа, то $e^{-\pi iL} = (-1)^L$ и (9.137) приобретает вид:

$$F_{HKL} = f\left\{1 + (-1)^L[\cos(\tfrac{2}{3}\pi(H+2K)) + i\sin(\tfrac{2}{3}\pi(H+2K))\right\}. \quad (9.138)$$

Не закрыта скобка]

Анализ выражения (9.138) показывает:

при $H + 2K = 3n$ и $L = 2m \pm 1$ (n и m – целые числа) $F_{HKL} = 0$;

при $H + 2K = 3n \pm 1$ и $L = 2m \pm 1$ $F(H) = f\frac{3 \pm i\sqrt{3}}{2}$, $|F_{HKL}|^2 = 3f^2$;

при $H + 2K = 3n$ и $L = 2m$ $F(H) = 2f$, $|F_{HKL}|^2 = 4f^2$;

при $H + 2K = 3n \pm 1$ и $L = 2m$ $F(H) = f\frac{1 \mp i\sqrt{3}}{2}$, $|F_{HKL}|^2 = f^2$.

Таким образом, для гексагональной плотноупакованной структуры характерно отсутствие дифракционных максимумов типа 111, 115, 117, 333 и т.д.

9.4.9. Множитель Лоренца для моно- и поликристаллов

Выражение для интерференционной функции (9.112) справедливо только для кристаллов с размерами порядка 10^{-5} см. В действительности при рентгенографических исследованиях имеют дело с кристаллами значительно бóльших размеров. Однако реальные кристаллы являются мозаичными, т.е. состоят из блоков, повернутых относительно друг друга на малые углы (от долей минут до долей градуса). Если блоки достаточно малы, и их отклонение от средней ориентировки характеризуется кривой Гаусса, то кристалл называется *идеально-мозаичным*.

Для изучения мозаичной структуры кристаллов применяют двухкристальные спектрометры. Такой спектрометр (рис. 9.80) состоит из двух кристаллов: почти идеального *1* и исследуемого *2*.

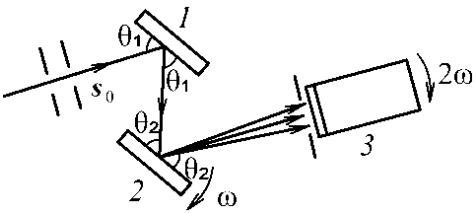


Рис. 9.80. Схема двухкристального спектрометра: *1* – идеальный кристалл; *2* – исследуемый кристалл; *3* – детектор

Пучок рентгеновских лучей падает на кристалл *1*, установленный под брэгговским углом θ_1, отражается от него и попадает на кристалл *2* под брэгговским углом θ_2 ($\theta_1 = \theta_2$, если кристаллы одинаковые). Отраженный пучок регистрируется детектором *3*. Исследуемый кристалл *2* поворачивают вблизи отражающего положения с угловой скоростью ω, при этом счетчик неподвижен и имеет широкую входную щель. Регистрируемое распределение интенсивности от угла поворота ω носит название *кривой качания* (рис. 9.81).

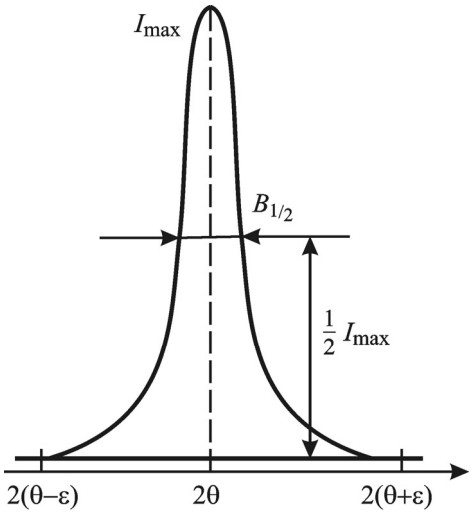


Рис. 9.81. Кривая качания монокристалла

Исследования на двухкристальном спектрометре показали, что мозаичный кристалл отражает не только под брэгговским углом, но и в некотором угловом интервале $\theta - \varepsilon$, $\theta + \varepsilon$. Такое отступление от формулы Вульфа–Брэгга объясняется конечностью размеров кристалла, а также отклонением от монохроматичности и параллельности первичного пучка.

По указанным причинам интенсивность отражения лучей при ориентировке кристалла под брэгговским углом не характеризует отражательную способность, так как в зависимости от совершенства кристалла при этих условиях в отражении принимает участие только некоторая доля блоков мозаики. В реальных условиях существует величина, не зависящая от непараллельности первичного пучка и мозаичности кристалла. Этой величиной является интегральная интенсивность – площадь, ограниченная кривой распределения интенсивности, получаемая при повороте кристалла около отражающего положения в интервале $\theta - \varepsilon$, $\theta + \varepsilon$. В этом случае все блоки независимо от их ориентации пройдут через отражающее положение.

Интегральная интенсивность определяется выражением

$$I = \int_{\theta'}^{\theta''} I(\theta)\,\mathrm{d}\theta \cong I_{\max} \cdot B_{1/2}\,, \qquad (9.139)$$

где $I(\theta)$ – интенсивность отражения кристаллом с объемом V под углом θ, а θ' и θ" – углы, при которых интенсивность отражения становится равной нулю, $B_{1/2}$ – полуширина кривой качания.

Если I_0 – интенсивность первичного пучка, то полная энергия E, попадающая в счетчик за время t прохождения отражающего положения при равномерном вращении кристалла с угловой скоростью ω, равна

$$E = I_0 \int_{\theta'}^{\theta''} \rho(\theta)\,\mathrm{d}t\,, \qquad (9.140)$$

где $\rho(\theta) = I(\theta)/I_0$ – отражательная способность кристалла под углом θ. Так как $\omega = \mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t$, то

$$E = (I_0/\omega) \int_{\theta'}^{\theta''} \rho(\theta)\ \mathrm{d}\theta\,. \qquad (9.141)$$

Интегральный коэффициент отражения ρ имеет вид

$$\rho = \int_{\theta'}^{\theta''} \rho(\theta)\,\mathrm{d}\theta = E\omega/I_0 = QV\,, \qquad (9.142)$$

где Q – *отражательная способность единицы объема кристалла* (*удельная отражательная способность*), V – объем кристалла.

Очевидно, что ρ не зависит от I_0 и является характеристикой структуры кристалла.

Как указывалось, реальный кристалл имеет мозаичную структуру – состоит из множества независимо рассеивающих фрагментов – блоков когерентного рассеяния. Размер блоков невелик (~10^4 нм), и к ним применима кинематическая теория рассеяния. Интенсивность рассеянного пучка складывается из интенсивности рассеяния отдельных блоков. Небольшому размеру блоков когерентного рассеяния отвечает заметное размытие узлов обратной решетки (объем узла обратной решетки обратно пропорционален объему блока).

Размытие узлов обратной решетки существенно влияет на зависимость интенсивности от брэгговского угла θ.

Для вычисления величины интегрального коэффициента отражения (9.142) необходимо, используя интерференционную функцию Лауэ, проинтегрировать выражение (9.110) по всем возможным направлениям падающего и рассеянного лучей вблизи дифракционного максимума.

Для падающей волны $\boldsymbol{s}_0$существенно отклонение от брэгговского положения θ_0 на угол α в плоскости падения (XY), которая, как известно, содержит падающий луч $\boldsymbol{s}_0$ и нормаль к отражающей плоскости $\boldsymbol{n}$.

Для рассеянного луча $\boldsymbol{s}$ следует учитывать как отклонение от брэгговского угла θ_0 на β в плоскости падения, так и отклонение на γ от плоскости падения. Оси X, Y, Z совпадают с осями $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ кристалла (рис. 9.82).

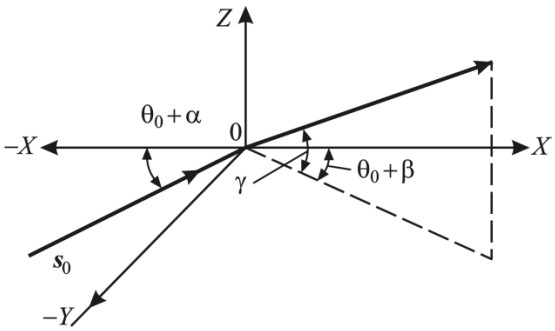


Рис. 9.82. К выводу формулы для интегрального коэффициента отражения

Компоненты единичных векторов падающей $\boldsymbol{s}_0$ и отраженной $\boldsymbol{s}$ волн имеют вид

$$\begin{aligned} \boldsymbol{s}_0 &= [\cos(\theta_0 + \alpha), \quad \sin(\theta_0 + \alpha), \quad \cos\gamma], \\ \boldsymbol{s} &= [\cos(\theta_0 + \beta), \quad -\sin(\theta_0 + \beta), \quad \sin\gamma]. \end{aligned} \tag{9.143}$$

Теперь выражение для интегрального отражения (9.142) удобно записать в виде

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = \int\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f(\boldsymbol{S})^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{2R^2} L(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{s}_0) R^2 \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma, \tag{9.144}$$

где

$$L(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{s}_0) = \frac{\sin^2 N_1\Psi_1}{\sin^2\Psi_1} \frac{\sin^2 N_2\Psi_2}{\sin^2\Psi_2} \frac{\sin^2 N_3\Psi_3}{\sin^2\Psi_3}, \tag{9.145}$$

$$\Psi_1 = \pi \boldsymbol{Sa} = \pi\left(\frac{\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0}{\lambda}, \boldsymbol{a}\right) = \frac{\pi}{\lambda}(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)_x\, a = \frac{\pi}{\lambda} a[\cos(\theta_0+\beta) - \cos(\theta_0+\alpha)]$$

или
$$\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda}(\alpha-\beta)\, a \sin\theta_0, \qquad (9.146)$$

$$\Psi_2 = \pi \boldsymbol{Sa} = \pi\left(\frac{\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0}{\lambda}, \boldsymbol{b}\right) = \frac{\pi}{\lambda}(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)_y\, b = \frac{\pi}{\lambda} b\left[-\sin(\theta_0+\beta) - \sin(\theta_0+\alpha)\right]$$

или
$$\Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda}(\alpha+\beta) b \cos\theta_0, \qquad (9.147)$$

$$\Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda}(\boldsymbol{Sc}) = \frac{\pi}{\lambda} c\gamma. \qquad (9.148)$$

При вычислении интеграла (9.144) переходят от переменных α, β, γ к Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 соответственно, при этом подынтегральное выражение необходимо разделить на детерминант якобиана Δ:

$$\Delta = \frac{\partial(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3)}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial\Psi_1}{\partial\alpha} & \frac{\partial\Psi_1}{\partial\beta} & \frac{\partial\Psi_1}{\partial\gamma} \\ \frac{\partial\Psi_2}{\partial\alpha} & \frac{\partial\Psi_2}{\partial\beta} & \frac{\partial\Psi_2}{\partial\gamma} \\ \frac{\partial\Psi_3}{\partial\alpha} & \frac{\partial\Psi_3}{\partial\beta} & \frac{\partial\Psi_3}{\partial\gamma} \end{vmatrix} = \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^3 \begin{vmatrix} a\sin\theta_0 & -a\sin\theta_0 & 0 \\ b\cos\theta_0 & b\cos\theta_0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} =$$

$$= \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^3 abc \sin 2\theta_0, \qquad (9.149)$$

где $abc = V_{\text{яч}}$ – объем элементарной ячейки.

Подставляя это значение детерминанта в формулу (9.144) и учитывая, что $L(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{s}_0)$ имеет существенное значение только в непосредственной близости к узлу обратной решетки (поэтому значения для $f(S)$, $\cos^2 2\theta$ и $\sin 2\theta$ берут точно при угле $\theta = \theta_0$ и выносят их за знак интеграла), получим

$$\rho = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2(\mathrm{S}) \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \frac{\lambda^3}{\pi^3} \frac{1}{V_{\text{яч}} \sin 2\theta} \int \prod_{j=1}^{3} \frac{\sin^2 N_j \Psi_j}{\sin^2 \Psi_j} \mathrm{d}\Psi_j. \qquad (9.150)$$

Так как N_j велико, то в подынтегральной функции $\sin^2 \Psi_j$ заменяют на Ψ_j^2 и расширяют пределы интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$. Тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 N_j \Psi_j}{\sin^2 \Psi_j} d\Psi_j = \pi N_j. \qquad (9.151)$$

Откуда

$$\rho = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 f^2(S) \frac{1+\cos^2 2\theta}{2V_{\text{яч}} \sin 2\theta} \lambda^3 N_1 N_2 N_3. \qquad (9.152)$$

Пусть n – число атомов в единице объема кристалла, V_0 – полный объем кристалла. Легко видеть, что $n = 1/V_{\text{яч}}$ и $nV_0 = N_1N_2N_3$ и окончательно коэффициент интегрального отражения кристалла

$$\rho = \frac{n^2\lambda^3}{\sin 2\theta} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 f^2(\boldsymbol{S}) \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} V_0. \qquad (9.153)$$

Если элементарная ячейка кристалла содержит не один атом, а больше, то формула (8.153) записывается в виде

$$\rho = \frac{n^2\lambda^3}{\sin 2\theta} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 F^2(\boldsymbol{S}) \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} V_0 = QV_0, \qquad (9.154)$$

где n – число элементарных ячеек в единице объема кристалла, а

$$Q = \frac{n^2\lambda^3}{\sin 2\theta} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 F^2(\boldsymbol{S}) \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \qquad (9.155)$$

определяет интенсивность рассеяния единицей объема кристалла или удельную отражающую способность кристалла.

Множитель $\dfrac{1}{\sin 2\theta}$ называют *множителем Лоренцадля монокристалла.*

Кинематическая интерпретация множителя Лоренца для метода вращения монокристалла. Рассмотрим случай экваториальной геометрии (вращение кристалла с угловой скоростью ω вокруг оси O перпендикулярной плоскости отражения, содержащей лучи $\boldsymbol{s}_0$ и $\boldsymbol{s}$). Узел обратной решетки H_{HKL} пересекает сферу Эвальда единичного радиуса с линейной скоростью $\upsilon_H = \omega H_{HKL}$ (рис. 9.83).

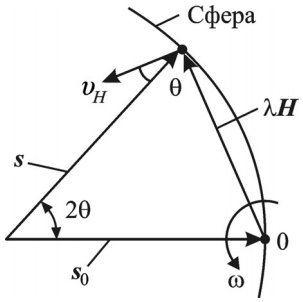


Рис. 9.83. Кинематическая интерпретация множителя Лоренца при вращении монокристалла

Проекция вектора скорости на направление ***s*** равна

$$\upsilon_{H_s} = \omega H_{HKL} \cos\theta = \omega \frac{2\sin\theta}{\lambda} \cos\theta = \frac{\omega}{\lambda} \sin 2\theta$$

и время пересечения τ узлом обратной решетки сферы Эвальда пропорционально $1/\upsilon_{H_s} \sim \dfrac{1}{\sin 2\theta}$.

Таким образом, в рассмотренном случае время прохождения узла через сферу Эвальда пропорционально множителю Лоренца.

Множитель Лоренца для метода порошков. В методе порошков выражение множителя Лоренца верно для каждого отдельного кристаллита (зерна). Однако здесь следует учитывать, что интегральная интенсивность отражения под данным брэгговским углом зависит от числа кристаллитов, ориентированных под углом θ и вблизи него. Найдем зависимость вероятности нахождения кристаллита в отражающем положении от угла θ. Поместим образец в центр сферы *O* (рис. 9.84).

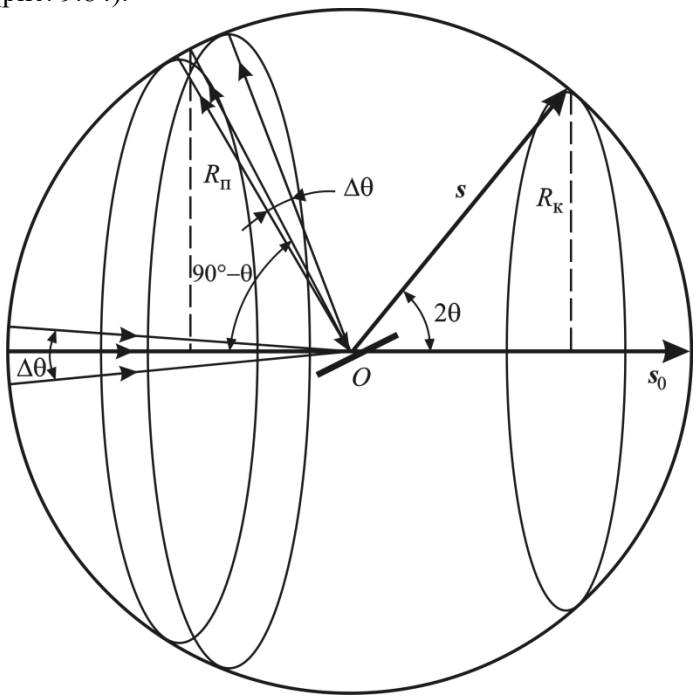


Рис. 9.84. К определению вероятности отражения кристаллитом

Если система плоскостей (*hkl*) отражает в интервале углов $\Delta\theta$, то в отражающем положении находятся те кристаллиты, нормали к плоскостям (*hkl*) которых расположены в сферическом поясе шириной $h = r\Delta\theta$. Так как предполагается, что кристаллиты имеют хаотичную ориентацию, то концы нормалей к рассматриваемому семейству плоскостей равномерно распределены по поверхности сферы.

Если ΔN – число кристаллитов, благоприятно ориентированных для отражения, а N – общее число частиц, то вероятность P попадания кристаллита в отражающее положение равно $\Delta N/N$ или отношению площади сферического пояса к площади сферы:

$$P = \frac{\Delta N}{N} = \frac{2\pi R_n h}{4\pi r^2} = \frac{r\sin(90^\circ - \theta)\, r\,\Delta\theta}{2r^2} = \frac{\cos\theta\,\Delta\theta}{2}, \qquad (9.156)$$

где $R_п$ – радиус сферического пояса; r – радиус сферы. Отсюда следует, что число кристаллитов, находящихся в отражающем положении, пропорционально $\cos\theta$.

В методе порошков обычно рассматривают интенсивность, приходящуюся на единицу длины дифракционного конуса. Если радиус дифракционного кольца $R_к = r\sin 2\theta$, то интенсивность, приходящаяся на единицу длины дифракционного кольца, пропорциональна $(r\sin 2\theta)^{-1}$. Теперь, учитывая все эти факторы, получаем множитель Лоренца для поликристалла

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin^2\theta\cos\theta}. \qquad (9.157)$$

Обычно множитель Лоренца комбинируют с поляризационным множителем $P(\theta)$. Тогда *комбинированный угловой множитель для монокристалла* имеет вид

$$L(\theta)\,P(\theta) = \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}. \qquad (9.158)$$

Комбинированный угловой множитель для поликристалла записывается в виде

$$L(\theta)\,P(\theta) = \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\,\cos\theta}. \qquad (9.159)$$

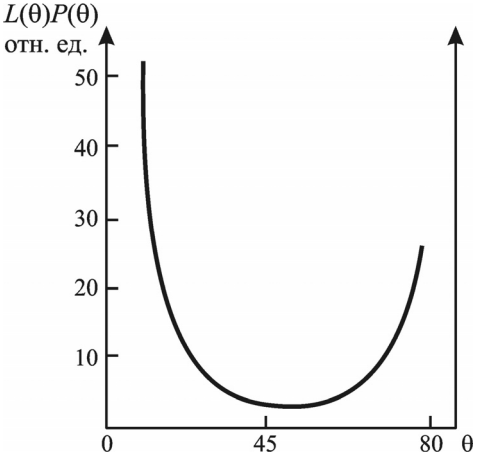


Рис. 9.85. Угловая зависимость комбинированного углового множителя для поликристаллов

Графическое изображение функции $L(\theta)\,P(\theta)$ для поликристалла представлено на рис. 9.85.

9.4.10. Температурный множитель

Электроны атомов находятся в тепловом движении вместе с атомами и молекулами вещества. Определяемая на опыте атомная амплитуда $f_{\text{эксп}}$ является характеристикой рассеяния рентгеновских лучей атомами, колеблющимися относительно узлов кристаллической решетки. При теоретическом расчете $f_{\text{теор}}$ следует учитывать размытие электронного облака в результате теплового движения, которое приводит к увеличению разности фаз между волнами, рассеянными различными частями атома, что в свою очередь приводит к дополнительному гашению рассеянных лучей. Учет тепловых колебаний осуществляется введением температурного множителя

$$I_T/I_{0\,\text{K}} = \text{e}^{-2M}. \qquad (9.160)$$

Для вывода температурного множителя сделаем следующие упрощающие предположения:

- все атомы кристалла колеблются относительно своего положения равновесия независимо от соседей, все атомы обладают одной и той же средней энергией;
- колебания атомов изотропны (не зависят от направления).

Первое предположение заведомо несправедливо для кристаллов с любой структурой, так как на атомы действуют силы связи, и они не могут колебаться независимо друг от друга. Однако это упрощение существенно не влияет на выражение для интенсивности дифракционных максимумов. Второе предположение верно для кристаллов с кубической решеткой.

Если обозначить мгновенное смещение атома по отношению к положению равновесия (узлу решетки) $\boldsymbol{u}_n$, то положение атома по отношению к началу координат определится суммой векторов $\boldsymbol{r}_n + \boldsymbol{u}_n$, где $\boldsymbol{r}_n = \sum_{j=1}^{3} l_j \boldsymbol{a}_j$ – вектор прямой решетки, определяющий n-й узел.

При учете тепловых смещений уравнение (9.106) принимает вид

$$A(\boldsymbol{S}) = \frac{f(\boldsymbol{S})}{R} \sum_{n=1}^{N} \mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_n + \boldsymbol{u}_n)}. \qquad (9.161)$$

Здесь суммирование ведется по всем узлам решетки, число которых равно N. Умножив выражение (9.161) на комплексно-сопряженную величину, найдем интенсивность рассеянного кристаллом излучения

$$I(\boldsymbol{S}) = \left|A(\boldsymbol{S})\right|^2 = \left|\frac{f(\boldsymbol{S})}{R}\right|^2 \sum_n \sum_m \mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m)} \mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{u}_n - \boldsymbol{u}_m)}. \qquad (9.162)$$

Множитель $\mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m)}$ не зависит от времени, а множитель $\mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{u}_n - \boldsymbol{u}_m)}$ характеризует мгновенные взаимные смещения атомов. Для нахождения суммы этих членов проведем усреднение по времени, предполагая, как принято в статистической физике в соответствии с *принципом эргодичности*, что среднее по мгновенным смещениям ансамбля частиц равно среднему по времени смещению одной частицы. Так как частота тепловых колебаний атомов (10^{13} с$^{-1}$) на пять порядков ниже частоты колебаний электромагнитного поля рентгеновских лучей (10^{18} с$^{-1}$), то атомы практически не изменяют своего положения за один период колебаний этого поля.

В выражении (9.162) каждый из N членов двойной суммы, для которого $n = m$, равен единице, поэтому

$$I(\boldsymbol{S}) = \left|\frac{f(\boldsymbol{S})}{R}\right|^2 \left\{ N + \sum_n \sum_{m \neq n} \mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m)} \left\langle \mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{u}_n - \boldsymbol{u}_m)} \right\rangle \right\}. \qquad (9.163)$$

Введем обозначение $p_{nm} = 2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{u}_n - \boldsymbol{u}_m)$ и разложим в ряд Тейлора один из членов суммы (9.163), ограничившись четырьмя членами, учитывая малость тепловых смещений атомов:

$$\langle e^{-ip_{nm}} \rangle \cong 1 - i\langle p_{nm} \rangle - \langle p_{nm}^2 \rangle /2! + i\langle p_{nm}^3 \rangle /3! \qquad (9.164)$$

Поскольку противоположные по направлению и одинаковые по величине смещения равновероятны, то равновероятны и одинаковые по величине, но разные по знаку разности $\boldsymbol{u}_n - \boldsymbol{u}_m$. Поэтому в соотношении (9.164) нечетные степени $\langle p_{nm} \rangle$ равны нулю. Отсюда получаем

$$\langle e^{-ip_{nm}} \rangle \cong 1 - \langle p_{nm}^2 \rangle /2 \cong e^{-\langle p_{nm}^2 \rangle /2}. \qquad (9.165)$$

Учтем, что для дифракционного максимума $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{H}$, а $H = 2\sin\theta/\lambda$

$$p_{nm} = 2\pi \boldsymbol{H}(\boldsymbol{u}_n - \boldsymbol{u}_m) = (4\pi/\lambda)\sin\theta[(\boldsymbol{u}_n)_{\boldsymbol{H}} - (\boldsymbol{u}_m)_{\boldsymbol{H}}], \qquad (9.166)$$

где $(\boldsymbol{u}_n)_{\boldsymbol{H}}$ и $(\boldsymbol{u}_m)_{\boldsymbol{H}}$ – проекция смещения атомов n и m на направление $\boldsymbol{H}$ (нормали к отражающей плоскости). Возводя (9.166) в квадрат, получим

$$\begin{aligned} \langle p_{nm}^2 \rangle &= (16\pi^2/\lambda^2)\sin^2\theta \langle [(\boldsymbol{u}_n)_{\mathrm{H}} - (\boldsymbol{u}_m)_{\mathrm{H}}]^2 \rangle = \\ &= (16\pi^2/\lambda^2)\sin^2\theta\, [\langle (\boldsymbol{u}_n)_{\mathrm{H}}^2 \rangle - 2\langle (\boldsymbol{u}_n)_{\mathrm{H}} (\boldsymbol{u}_m)_{\mathrm{H}} \rangle + \langle (\boldsymbol{u}_m)_{\mathrm{H}}^2 \rangle]. \end{aligned} \qquad (9.167)$$

Поскольку предполагали, что смещения атомов независимы, то $\langle (\boldsymbol{u}_n)_{\boldsymbol{H}} (\boldsymbol{u}_m)_{\boldsymbol{H}} \rangle = \langle (\boldsymbol{u}_n)_{\boldsymbol{H}} \rangle \langle (\boldsymbol{u}_m)_{\boldsymbol{H}} \rangle = 0$. Кроме того, вследствие предположения равенства энергии колеблющихся атомов

$$\langle (\boldsymbol{u}_n)_{\boldsymbol{H}}^2 \rangle = \langle (\boldsymbol{u}_m)_{\boldsymbol{H}}^2 \rangle = \langle U_{\boldsymbol{H}}^2 \rangle. \qquad (9.168)$$

Теперь

$$\begin{aligned} I(\boldsymbol{S}) &= \left| \frac{f(\boldsymbol{S})}{R} \right|^2 \left\{ N + e^{-16\pi^2 \langle U_{\boldsymbol{H}}^2 \rangle (\sin\theta/\lambda)^2} \sum_n \sum_{m \neq n} e^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m)} \right\} = \\ &= \left| \frac{f(\boldsymbol{S})}{R} \right|^2 \left\{ N + e^{-2M} \sum_n \sum_{m \neq n} e^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m)} \right\}, \end{aligned} \qquad (9.169)$$

где

$$M = 8\pi^2 \langle U_{\boldsymbol{H}}^2 \rangle (\sin\theta/\lambda)^2 \qquad (9.170)$$

носит название *множителя Дебая–Валлера*.

Принимая во внимание, что

$$\sum_n \sum_{m \neq n} e^{-2\pi i \boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m)} = L(\boldsymbol{S}) - N, \qquad (9.171)$$

где $L(\boldsymbol{S})$ – интерференционная функция, выражение (9.169) имеет вид

$$I(\mathrm{S}) = \left|\frac{f(\boldsymbol{S})}{R}\right|^2 \{N[1-\mathrm{e}^{-2M}] + \mathrm{e}^{-2M} L(\boldsymbol{S})\}. \qquad (9.172)$$

Член $N[1 - \mathrm{e}^{-2M}]$ описывает интенсивность диффузного фона, которая растет с увеличением угла θ и температуры. Член $\mathrm{e}^{-2M} L(\boldsymbol{S})$ характеризует интенсивность дифракционного максимума, которая убывает с увеличением θ и температуры (ввиду роста $\langle \boldsymbol{U}_{\boldsymbol{H}}^2 \rangle$).

Для кубических кристаллов, в которых колебания атомов происходят изотропно, средние компоненты смещения по трем главным направлениям равны, и поэтому $\langle \boldsymbol{U}_{\boldsymbol{H}}^2 \rangle = \langle U^2 \rangle / 3$. Теперь выражение (9.170) принимает вид

$$M = (8\pi^2/3)\langle U^2 \rangle (\sin\theta/\lambda)^2. \qquad (9.173)$$

Если рассматривать тепловые колебания атомов как результат суперпозиции упругих волн, распространяющихся в кубическом кристалле с примитивной решеткой, то температурная зависимость для M имеет вид

$$M = \frac{6\mathrm{h}^2}{m\mathrm{k}\theta_\mathrm{D}} \left[\frac{D(\theta_\mathrm{D}/T)}{\theta_\mathrm{D}/T} + \frac{1}{4}\right] \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2, \qquad (9.174)$$

где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, m – масса колеблющегося атома, θ_D – характеристическая температура, T – температура кристаллического тела (К), $D(\theta_\mathrm{D}/T)$ – функция Дебая (значения этой функции вычислены и табулированы). Формула (9.174) дает согласующиеся с экспериментом значения M при температуре, не превышающей значения, до которого верны предположения о постоянстве характеристической температуры.

9.4.11. Множитель поглощения

В рентгеноструктурном анализе обычно используется длинноволновое рентгеновское излучение, которое значительно поглощается в исследуемых моно- и поликристаллах. Поэтому выведенные ранее формулы интенсивности верны только для микроскопических кристаллов или для кристаллов с малым линейным коэффициентом поглощения μ. Для учета поглощения вводят *множитель*

поглощения $A(\mu, \theta)$. Нетрудно видеть, что этот множитель зависит от геометрии кристалла. Рассмотрим кристалл произвольной формы. Пучок рентгеновских лучей испытывает ослабление на пути l_1 до объема $\mathrm{d}V$ на глубине x и на пути l_2 после отражения до границы кристалла. Следовательно, интенсивность I дифракционного отражения определяется выражением

$$I = I_0 \int Q \mathrm{e}^{-\mu(l_1+l_2)} \mathrm{d}V, \qquad (9.175)$$

где Q – удельная отражательная способность кристалла (9.155). Таким образом, множитель поглощения рассчитывается для определенной геометрии кристалла.

В качестве примера рассмотрим вычисление множителя поглощения для простейшего случая – плоскопараллельной пластины толщиной d, когда отражающая плоскость параллельна внешней грани кристалла. Пусть на кристалл под углом θ падает пучок первичных лучей, интенсивность которого I_0, а площадь поперечного сечения S (рис. 9.86).

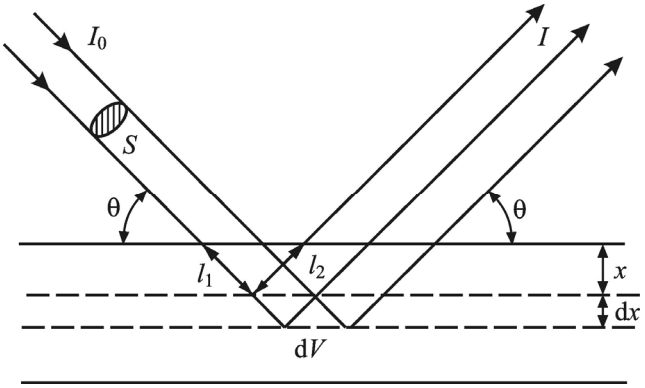


Рис. 9.86. К выводу множителя поглощения
для плоскопараллельной монокристаллической пластины

Выделим на глубине x слой толщиной $\mathrm{d}x$, в котором пренебрегаем поглощением. Путь первичного луча до элемента объема $\mathrm{d}V$ в выделенном слое и отраженного луча до выхода на поверхность кристалла одинаков и равен $l_1 = l_2 = x \sin\theta$. Общее уменьшение интенсивности первичного и отраженного от объема $\mathrm{d}V$ пучка про-

порционально $e^{-2\mu x/\sin\theta}$. Интегральная интенсивность для объема dV равна

$$dI = I_0 Q e^{-2\mu x/\sin\theta} dV . \qquad (9.176)$$

Если пучок имеет круглое сечение с площадью S, то $dV = Sdx/\sin\theta$ и интегральная интенсивность для всего кристалла равна

$$I = I_0 \int_0^d Q e^{-2\mu x/\sin\theta} \frac{S}{\sin\theta} dx = I_0 \frac{QS}{2\mu}(1 - e^{-2\mu d/\sin\theta}). \qquad (9.177)$$

Если кристалл настолько толстый, что в нем полностью поглощается первичный пучок рентгеновских лучей, то полученная формула упрощается при $d \to \infty$. Положив $S = 1$, находим

$$I = I_0 \frac{Q}{2\mu} = I_0 Q A(\mu), \qquad (9.178)$$

где $A(\mu) = 1/2\mu$.

9.4.12. Множитель повторяемости

В методе порошков интенсивность дифракционных линий зависит также от вероятности нахождения кристаллов в отражающем положении. Эта вероятность, в свою очередь, зависит от числа эквивалентных плоскостей (*hkl*), для которых квадратичная форма d_{hkl}^{-2} имеет одинаковое значение. Это число эквивалентных плоскостей M_{hkl} зависит от симметрии кристалла, не зависит от угла θ и называется *множителем повторяемости*.

Множитель повторяемости имеет для кубического кристалла следующие значения: для плоскостей типа {100} $M_{hkl} = 6$, для плоскостей типа {110} $M_{hkl} = 12$, для плоскостей типа {111} $M_{hkl} = 8$, для плоскостей {*hk*0} и {*hhl*} $M_{hkl} = 24$, для плоскостей общего типа {*hkl*} $M_{hkl} = 24$. Для кристаллов более низкой симметрии множитель повторяемости имеет меньшие значения. Например, для гексагональной системы множитель повторяемости для плоскостей (00.1), {10.0}, {*hk*.0} и {*hk*.*l*} имеет значения 2, 6, 12 и 24 соответственно. Для тетрагональной системы для плоскостей {100} $M_{hkl} = 4$, а для плоскостей {001} $M_{hkl} = 2$, поскольку квадратичная форма имеет

одинаковые значения для плоскостей типа $\{h00\}$ и $\{0k0\}$ при $h = k$. В этой системе для плоскостей типа $\{hkl\}$ $M_{hkl} = 16$.

9.4.13. Сводные формулы для интегральной интенсивности дифракционных максимумов

Формулы интегральной интенсивности, полученные на основе кинематической теории, применимы для малых или мозаичных кристаллов.

Для монокристалла

$$I = I_0 Q A(\mu,\theta) V = I_0 n^2 \lambda^3 I_e P(\theta) L(\theta) F^2(H) e^{-2M} A(\mu,\theta) V = \\ = I_0 n^2 \lambda^3 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta} F^2(H) e^{-2M} A(\mu,\theta) V. \quad (9.179)$$

где $e^4/(m^2c^4) = 7{,}9 \cdot 10^{-26}$. Для плоскопараллельной кристаллической пластинки $A(\mu, \theta) = 1/(2\mu)$, V – облученный объем образца.

Для поликристаллического образца

$$I = I_0 n^2 \lambda^3 I_e P(\theta) L(\theta) F^2(H) e^{-2M} A(\mu,\theta) V M_{hkl} = \\ = I_0 n^2 \lambda^3 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta \cos\theta} F^2(H) e^{-2M} A(\mu,\theta) V M_{hkl}. \quad (9.180)$$

9.4.14. Первичная и вторичная экстинкция в кристаллах

Экспериментальные значения удельной отражающей способности кристалла Q для наиболее сильных отражений оказываются существенно меньше теоретических значений, что связано с ослаблением первичного пучка за счет отражения. Это явление получило название *экстинкции* (экранирование).

Экстинкция возникает только тогда, когда кристалл находится в отражающем положении, и величина ослабления за счет экстинкции тем больше, чем больше отражающая способность атомных плоскостей кристалла. В отличие от фотоэлектрического поглощения экстинкция полностью отсутствует, когда кристалл не находится в отражающем положении, но в отражающем положении экстинкция может быть столь сильной, что можно пренебречь фотоэлектрическим поглощением.

Различают два вида экстинкции: первичную и вторичную.

В мозаичных кристаллах наблюдается *вторичная экстинкция*, заключающаяся в экранировании нижних блоков верхними блоками. Пусть кристалл состоит из блоков, слегка разориентированных относительно друг друга. Интенсивность первичного пучка, дошедшего до находящегося в отражающем положении блока *1* (рис. 9.87), уменьшается из-за фотоэлектрического поглощения.

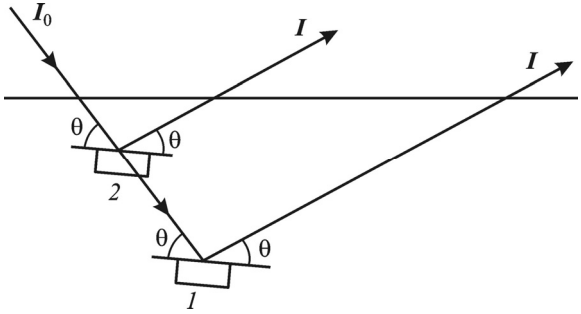


Рис. 9.87. К объяснению эффекта вторичной экстинкции

Однако если на пути первичного пучка встретится блок (например, *2*), тоже находящийся в отражающем положении, то интенсивность первичного пучка уменьшится вследствие отражения блоком *2*. Это явление и называется *вторичной экстинкцией.*

Вторичная экстинкция отсутствует, если средний разворот двух блоков больше угловой области отражения от одного блока, поскольку при сильно разориентированных блоках мозаики различные блоки не попадают в отражающее положение одновременно и эффект экстинкции исчезнет. Кристаллы, для которых выполняется данное условие, относятся к *идеально мозаичным кристаллам.*

Наличие эффекта экстинкции аналогично возникновению дополнительного коэффициента поглощения ε, который зависит от отражающей способности кристалла Q: $\varepsilon = gQ$, где g – *коэффициент вторичной экстинкции*.

Для случая плоскопараллельной кристаллической пластины с отражающей плоскостью, параллельной грани кристалла, при учете вторичной экстинкции соотношение (9.178) принимает вид

$$I = I_0 \frac{Q}{2(\mu + gQ)}. \qquad (9.181)$$

Если распределение разориентировок блоков мозаики описывается нормальным распределением с дисперсией σ_p^2, то коэффициент g оказывается величиной, обратно пропорциональной σ_p.

Коэффициент g определяют после измерения интегральных интенсивностей двух отражений с большим и малым значениями Q. Однако в ряде случаев это сделать трудно из-за одновременного влияния как первичной, так и вторичной экстинкции.

Эффект первичной экстинкции связан с взаимодействием первичных и рассеянных волн, т.е. объясняется с использованием динамической теории рассеяния. Если кристалл находится в отражающем положении под брэгговским углом θ по отношению к первичному пучку, то отраженные от атомных плоскостей лучи попадают на лежащие выше атомные плоскости под углом θ и поэтому испытывают повторное отражение (рис. 9.88).

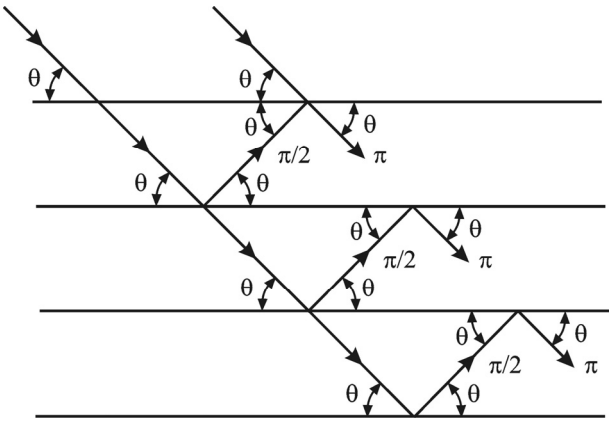


Рис. 9.88. К объяснению эффекта первичной экстинкции

Дважды отраженная волна по направлению совпадает с первичной, но отстает от нее по фазе на π (это объясняется тем, что при каждом отражении фаза волны изменяется на π/2). Таким образом, амплитуда падающей волны по мере распространения вглубь кристалла уменьшается. Это явление носит название *первичной экстинкции.*

Ослабление первичного пучка определяется суммой коэффициентов $\mu + \varepsilon$, где μ не зависит от углов θ, а $\varepsilon \neq 0$ только при нахож-

дении кристалла в отражающем положении. Первичная экстинкция тем больше, чем больше отражательная способность плоскости, и поэтому имеет разное значение для различных плоскостей (*hkl*).

Формально первичную экстинкцию трактуют как увеличение линейного коэффициента поглощения при прохождении кристалла через отражающее положение, так как в области углов существования дифракционного максимума интенсивность падающего пучка уменьшается не только за счет фотоэлектрического поглощения, но и за счет перекачки энергии в отраженную волну.

Интегральная отражательная способность идеального кристалла определяется выражением

$$Q = \frac{8}{3\pi}\frac{e^2}{mc^2}\, n\lambda^2 \frac{1+\left|\cos 2\theta\right|}{2\sin 2\theta}\left|F(H)\right|. \qquad (9.182)$$

Для вычисления интенсивности отражения от монокристалла, состоящего из p атомных слоев, используют формулу (9.179) кинематической теории, вводя поправку на экстинкцию

$$I = I_0 Q\, A(\mu,\theta) V \frac{\mathrm{th}(pq)}{pq}, \qquad (9.183)$$

где q – отражательная способность, отнесенная к одной атомной плоскости:

$$q = \frac{e^2}{mc^2} N \frac{d_{hkl}\lambda}{\sin\theta}\left|F(H)\right|, \qquad (9.184)$$

N – число рассеивающих атомов в единице объема.

Анализ зависимости $\mathrm{th}(pq)/(pq)$ от pq показывает, что эффект первичной экстинкции становится заметным при $pq > 0{,}4$; при $pq \leq$ $\leq 0{,}2 \div 0{,}3$ первичной экстинкцией пренебрегают. Очевидно, что это имеет место при небольшом числе p (кристалл мал) или малом q (отражение от плоскости с большими индексами $\{hkl\}$).

В общем случае при одновременном влиянии первичной и вторичной экстинкции выражение (9.178) принимает вид

$$I = I_0 \frac{Q'}{2(\mu + gQ')}, \qquad (9.185)$$

где $Q' = Q\ \mathrm{th}(pq)/(pq)$.

Корректный учет взаимодействия первичной и рассеянной волны возможен в динамической теории с использованием квантово-

механических расчетов. В простейшем случае рассеяние плоской волны ψ_0 пластинкой идеального кристалла толщиной L_0 под брэгговским углом в симметричном положении дается величиной $\psi'(\boldsymbol{r}) = \chi(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{kr}}$, где $\boldsymbol{k}$ – волновой вектор, $\chi(\boldsymbol{r})$ – амплитуда рассеянной волны.

Если нормаль к отражающей плоскости совпадает с осью z, перпендикулярной к поверхности кристалла, то амплитуду рассеянной волны можно представить в виде $\chi = -i(z/\xi_p)$, где z – глубина проникновения волны в кристалл, ξ_p – *экстинкционнаядлина*.

Экстинкционная длина рассчитывается по формуле

$$\xi_p = V_{яч} \sin\theta / \lambda f A_e, \qquad (9.186)$$

где $A_e = e^2/mc^2$, $V_{яч}$ – объем элементарной ячейки, f – атомная амплитуда.

В кинематической теории дифракции $\chi \sim (z/\xi_p) << 1$ и толщина кристалла $L << \xi_p$. Кинематическая теория применима для исследования брэгговских отражений от кристаллов, у которых характерный размер или область когерентного рассеяния L не слишком велика: $\lambda << L << \xi_p$.

Так, экстинкционная длина:

для рентгеновских лучей	$\xi_p \sim 1$ мкм,
для нейтронов	$\xi_н \sim 10$ мкм,
для электронов	$\xi_g \sim 10^{-1} – 10^{-2}$ мкм.

Для рентгеновских лучей и нейтронов экстинкционная длина значительно меньше характерных длин поглощения t (для рентгеновских лучей $t^p \sim 10$ мкм, для нейтронов $t^н \sim 1$ см).

9.5. Методы рентгеноструктурного анализа

В рентгеноструктурном анализе в основном используются четыре группы методов.

1. *Метод Лауэ*. В этом методе пучок излучения с непрерывным спектром падает на неподвижный монокристалл. Дифракционная картина регистрируется на неподвижную фотопленку.

2. *Метод вращения монокристалла*. Пучок монохроматического излучения падает на кристалл, вращающийся (или колеблющийся) вокруг некоторого кристаллографического направления. Дифракционная картина регистрируется на неподвижную фотопленку. В

ряде случаев фотопленка движется синхронно с вращением кристалла: такая разновидность метода вращения носит название *метода развертки слоевой линии*.

3. *Метод порошков или поликристаллов*. Иногда этот метод называют по имени открывших его ученых – *методом Дебая – Шеррера*. В этом методе используется монохроматический пучок лучей. Образец состоит из кристаллического порошка или представляет собой поликристаллический агрегат.

4. *Метод Косселя*. Съемка неподвижного монокристалла в широко расходящемся пучке монохроматического (характеристического) излучения.

Каждый из методов имеет свои области применения.

9.5.1. Метод Лауэ

Метод Лауэ находит применение на первом этапе изучения атомной структуры кристаллов, позволяя определить *лауэвский класс* (кристаллический класс с точностью до центра симметрии) и сингонию кристалла.

Основы метода и геометрия интерференционной картины. В методе Лауэ дифракционная картина получается от неподвижного монокристалла при облучении его непрерывным рентгеновским спектром. Образцом служит или изолированный кристалл или достаточно крупное зерно в поликристаллическом агрегате.

Схема съемки рентгенограмм по методу Лауэ приведена на рис. 9.89. Пучок первичных рентгеновских лучей *1* попадает на кристалл *2*, установленный на гониометрической головке *3*, состоящей из системы двух взаимно перпендикулярных дуг. Держатель кристалла перемещается относительно этих дуг, а сама гониометрическая головка поворачивается на любой угол вокруг вертикальной оси, перпендикулярной к первичному пучку. Таким образом, гониометрическая головка позволяет менять ориентацию кристалла по отношению к первичному пучку и устанавливать определенное кристаллографическое направление кристалла вдоль этого пучка. Дифракционная картина регистрируется на плоскую пленку *4*, помещенную в кассету, плоскость которой расположена перпендикулярно к первичному пучку.

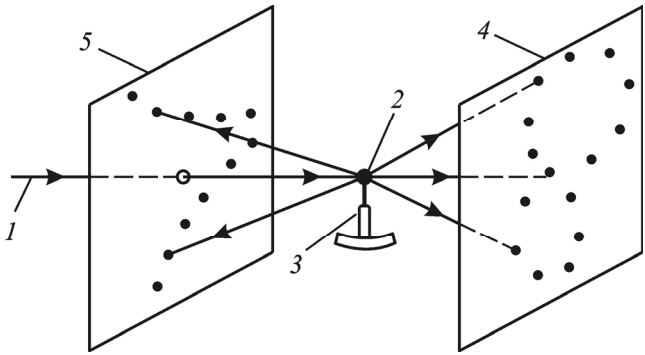


Рис. 9.89. Схема съемки по методу Лауэ

Рентгенограммы, полученные при такой геометрии съемки, называются *лауэграммы*, а саму съемку называют передней (образец располагается перед пленкой). Метод передней съемки применяется для небольших кристаллов (при размере кристалла меньше сечения первичного пучка) или образцов, прозрачных для рентгеновских лучей.

Для крупных и непрозрачных образцов применяется метод задней (обратной) съемки. В этом случае пучок рентгеновских лучей проходит через отверстие в кассете и попадает на образец. Дифракционная картина регистрируется на плоской пленке *5*, находящейся перед кристаллом (по ходу первичного пучка). Полученные методом задней съемки рентгенограммы называют *эпиграммами*.

На лауэграммах дифракционные пятна располагаются по *зональным кривым* (эллипсам, параболам, гиперболам, прямым), а на эпиграммах по гиперболам, не проходящим через первичный пучок. Зональные кривые соответствуют дифракционным отражениям от зоны плоскостей.

Для рассмотрения особенностей дифракционной картины в методе Лауэ воспользуемся геометрической интерпретацией с помощью обратной решетки. Повторим уже проделанное ранее построение (см. рис. 9.75) для непрерывного спектра, ограниченного длинами волн λ_0 (коротковолновая граница) и λ_m (длинноволновая граница). Каждый из узлов $\boldsymbol{H}_{HKL}$, попавших между сферами с радиусами $1/\lambda_0$ и $1/\lambda_m$, обязательно пересекается одной из возможных

сфер распространения, что отвечает возникновению соответствующего дифракционного максимума $\boldsymbol{s}_\lambda$.

Таким образом, узлы, расположенные между двумя крайними сферами распространения, составляют *эффективную область* отражений. Эффективная область увеличивается при уменьшении λ_0 путем повышения напряжения на рентгеновской трубке. Уменьшение эффективной области возможно при ограничении λ_m с помощью фильтра, поглощающего в основном длинноволновое излучение. Реальное число регистрируемых рефлексов в методе Лауэ зависит от типа кристалла, апертуры регистрирующего устройства и различно для лауэграмм и эпиграмм. Это обусловлено двумя причинами: (1) соотношением между предельными длинами волн и *пределом дифракции* и (2) приемной апертурой регистрирующего устройства.

Для кристаллов с большой элементарной ячейкой ограничение числа дифракционных рефлексов связано с тепловыми колебаниями атомов, что приводит к исчезновению отражений от плоскостей с $d_{\min}$ и появлению сферы предела дифракции с радиусом $H_{\max} = 1/d_{\min}$.

Ввиду ограниченности размеров плоской фотопленки или угла приемной апертуры детектора не все дифракционные максимумы будут зарегистрированы. На фотопленку попадут лишь те дифракционные лучи, которые лежат внутри четырехгранной пирамиды, основанием которой является фотопленка, а вершиной – кристалл. Не будут также зарегистрированы дифракционные лучи, лежащие вблизи первичного пучка, т.е. лучи, находящиеся внутри конуса с углом раствора $\varphi_1 \sim 7°$ (рис. 9.90).

Четырехгранную пирамиду аппроксимируют предельным конусом, осью которого является первичный пучок, а угол раствора φ_2 определяется расстоянием кристалла от пленки D и размерами этой пленки.

При D = 40 мм и размерах фотопленки 90×120 мм $\varphi_2 = 120°$. Указанные условия накладывают ограничения на угол отражения дифракционных максимумов, регистрируемых на фотопленке

$$\varphi_1/4 < \theta < \varphi_2/4. \qquad (9.187)$$

Предельные конусы сужают эффективную область, поскольку наклон векторов обратной решетки $\boldsymbol{H}_{HKL}$ по отношению к первич-

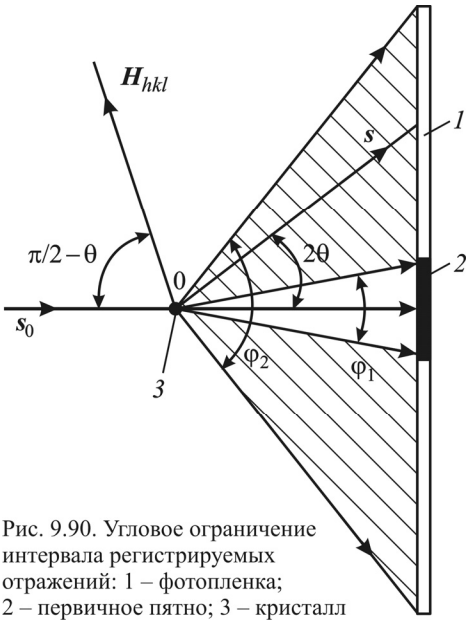


Рис. 9.90. Угловое ограничение интервала регистрируемых отражений: 1 – фотопленка; 2 – первичное пятно; 3 – кристалл

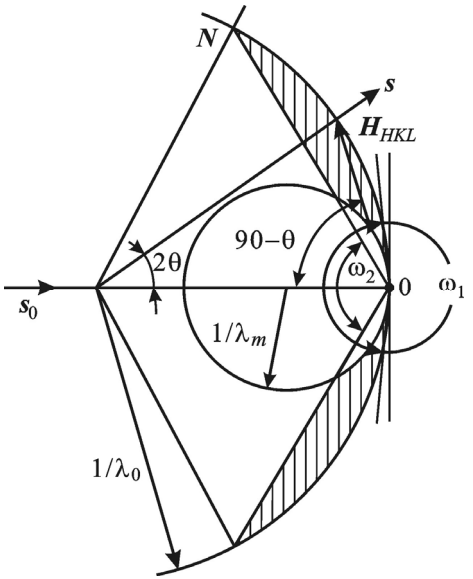


Рис. 9.91. Поле индексов для лауэграммы

ному пучку рентгеновских лучей не превышает определенных значений углов $\omega_1/2$ и $\omega_2/2$ (рис. 9.91):

$$\omega_1 = 180° - \varphi_1/2,$$
$$\omega_2 = 180° - \varphi_2/2. \quad (9.188)$$

Эффективная область, расположенная между двумя граничными конусами наклона векторов обратной решетки ω_1 и ω_2 называется *полем индексов*, т.е. эта область определяет возможные индексы отражений, регистрируемых на лауэграмме. Поле индексов для эпиграммы, как видно из рис. 9.92, значительно больше, чем для лауэграммы. Отсюда следует, что на эпиграммах регистрируется значительно больше дифракционных пятен, чем на лауэграммах.

В методе Лауэ лучи, соответствующие отражениям разного порядка от одной и той же плоскости, идут параллельно. Действительно, соответствующие узлы обратной решетки расположены вдоль одного и того же вектора обратной решетки $\boldsymbol{H}_{HKL}$ и пересекаются сферами отражения, имеющими вдвое, втрое и т.д. бóльшие диа-

метры. Поэтому в одном и том же направлении распространяются дифракционные лучи, $\boldsymbol{s}_1$, $\boldsymbol{s}_2$, $\boldsymbol{s}_3$, отвечающие длинам λ, λ/2, λ/3. Таким образом, каждый рефлекс на лауэграмме соответствует наложению отражений разного порядка от одной и той же плоскости (*hkl*) (рис. 9.93).

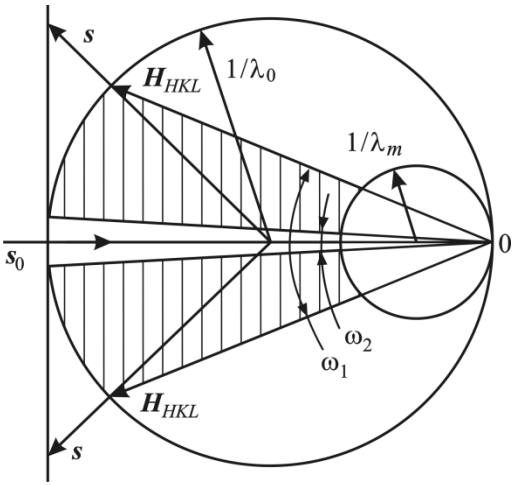


Рис. 9.92. Поле индексов для эпиграммы

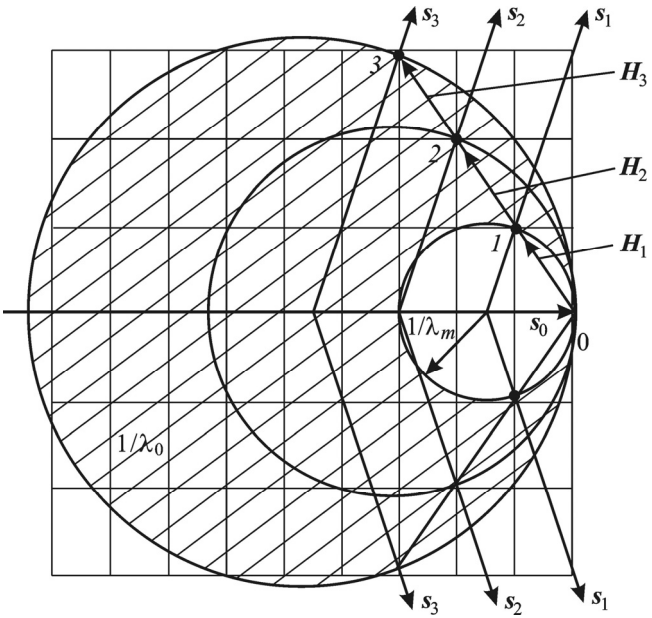


Рис.9.93. Геометрическая интерпретация отражений разного порядка в методе Лауэ

Дифракционные пятна на лауэграммах располагаются, как уже отмечалось, на зональных кривых, что соответствует отражениям от зоны плоскостей. Действительно, условие зональности (соотношение Вейсса) определяется выражением $(\boldsymbol{R}\boldsymbol{H}_{HKL}) = 0$, где $\boldsymbol{R}$ – направление, совпадающее с осью зоны плоскостей, а $\boldsymbol{H}_{HKL}$ – вектор обратной решетки, являющийся нормалью к плоскости, входящей в зону плоскостей. С учетом интерференционного уравнения $\boldsymbol{R}\frac{\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0) = 0$ или $\boldsymbol{R}\boldsymbol{s} = \boldsymbol{R}\boldsymbol{s}_0$, т.е. $|\boldsymbol{R}|\cos\varphi = |\boldsymbol{R}|\cos\varphi_0$, так как $\boldsymbol{s}$ и $\boldsymbol{s}_0$ – единичные векторы. Следовательно, $\varphi = \varphi_0$, где φ_0 – угол между первичным пучком и осью зоны, а φ – угол между дифракционным лучом и осью зоны. Так как кристалл при съемке по методу Лауэ неподвижен, то φ_0 постоянен, а это означает, что лучи, отраженные от плоскостей зоны, идут по конусу с углом раствора $2\varphi_0$, причем осью конуса является ось зоны плоскостей (рис. 9.94).

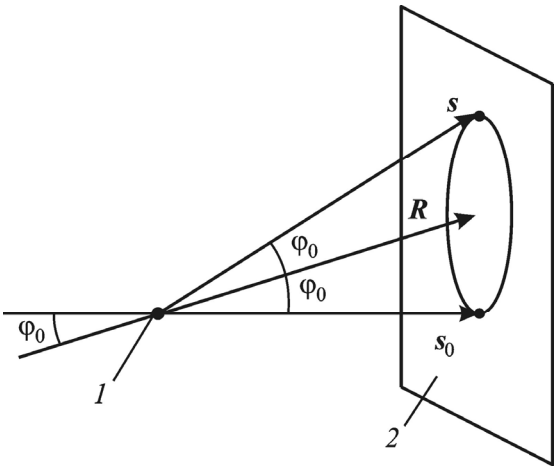


Рис. 9.94. К объяснению зональных кривых на лауэграмме: *1* – кристалл; *2* – фотопленка

Пересечение этого конуса с фотопленкой приводит к появлению зональной кривой, по которой располагаются дифракционные пятна. При $\varphi < 45°$ (этот случай возможен только для лауэграмм) зональные кривые являются эллипсами, при $\varphi = 45°$ зональная кривая – парабола, а при $\varphi > 45°$ – гипербола. При $\varphi = 90°$ конус вырождается в плоскость, а зональная кривая представляет собой прямую, проходящую через след первичного пучка. На эпиграммах регистрируются зональные кривые только в виде гипербол ($\varphi > 45°$) или прямых ($\varphi = 90°$), что иллюстрирует рис. 9.95.

Узлы обратной решетки, входящие в зону плоскостей, лежат в плоскости, проходящей через нулевой узел обратной решетки. Таким образом, узлы обратной решетки, принадлежащие сечению эффективной области на рис. 9.91, входят в одну зону плоскостей, хотя дифракционные лучи не лежат на конусе. Для объяснения происхождения зональных кривых с помощью обратной решетки удобно построение со *сферой Эвальда единичного радиуса*. Интерференционное уравнение (9.92) записывают в виде

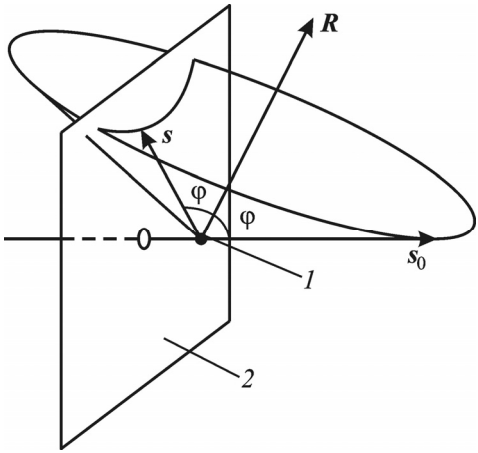


Рис. 9.95. К объяснению зональных кривых на эпиграмме: *1* – кристалл; *2* – фотопленка

$$\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0 = \lambda \boldsymbol{H}_{HKL}. \qquad (9.189)$$

Теперь узел обратной решетки $\boldsymbol{H}_{HKL}$ изображается отрезком от $\lambda_0 \boldsymbol{H}_{HKL}$ до $\lambda_m \boldsymbol{H}_{HKL}$, т.е. узел обратной решетки размывается в радиальном направлении (вдоль вектора $\boldsymbol{H}_{HKL}$), причем размытие $\Delta \boldsymbol{H}_{HKL} = (\lambda_m - \lambda_0)\boldsymbol{H}_{HKL}$ увеличивается с длиной вектора $\boldsymbol{H}_{HKL}$.

На рис. 9.96 показано образование зональных кривых с помощью сферы Эвальда единичного радиуса.

Сетка узлов обратной решетки, отвечающая кристаллографической зоне плоскостей *B*, проходит через нулевой узел *O* и пересекает единичную сферу по окружности. По-

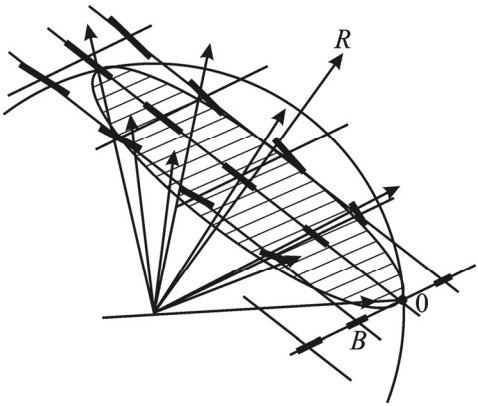


Рис 9.96. К объяснению происхождения зональных кривых с помощью сферы Эвальда единичного радиуса

скольку узлы обратной решетки теперь изображаются в виде отрезков разной длины, то некоторые из них пересекают окружность, что приводит к возникновению дифракционных лучей, лежащих на поверхности конуса с углом раствора 2φ (φ – угол между первичным лучом $\boldsymbol{s}_0$ и осью зоны $\boldsymbol{R}$). Пересечение данного конуса с фотопленкой приводит к образованию зональной кривой.

Для каждого рефлекса на лауэграмме и эпиграмме находят гномоническую или гномостереографическую проекцию отражающей плоскости[1]. Как видно из рис. 9.97, дифракционный луч $\boldsymbol{s}$ и нормаль к отражающей плоскости $\boldsymbol{N}$ на *лауэграмме* находятся по разные стороны относительно первичного пучка $\boldsymbol{s}_0$.

После измерения расстояния l между первичным и дифракционным пятнами определяют расстояние L между первичным пятном и точкой *1* – выходом нормали $\boldsymbol{N}$ к отражающей плоскости по формуле

$$L = D\,\mathrm{ctg}\left[\frac{1}{2}\mathrm{arctg}\,(l/D)\right], \qquad (9.190)$$

где D – расстояние образец–пленка.

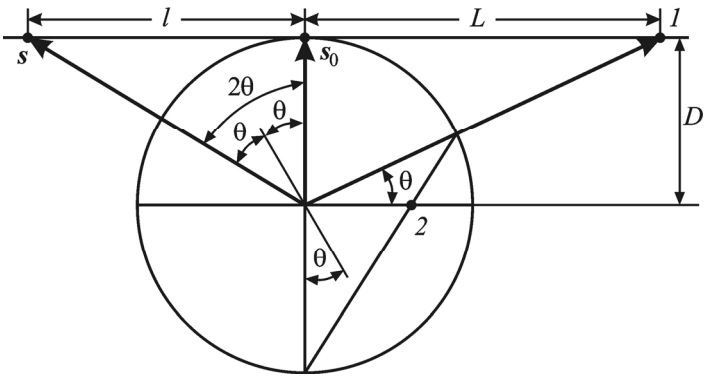


Рис. 9.97. Построение гномонической и гномостереографической проекции отражающей плоскости по лауэграмме

Если совместить плоскость проекции с плоскостью фотопленки, то для нахождения гномонической проекции отражающей плоскости *1* надо соединить прямой линией точки $\boldsymbol{s}$ и $\boldsymbol{s}_0$ и отложить на продолжении этой прямой отрезок L. Точки, отвечающие гномони-

[1] Физическое материаловедение. Т.1. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. П. 1.2.1.

ческой проекции зоны плоскостей, лежат на прямой линии. Гномостереографическая проекция отражающей плоскости изображается точкой *2*.

При определении гномостереографической проекции отражающей плоскости по *эпиграмме* необходимо учитывать, что нормаль к отражающей плоскости $\boldsymbol{N}$ является биссектрисой угла между первичным $\boldsymbol{s}_0$ и дифракционным $\boldsymbol{s}$ лучами (рис. 9.98).

Теперь угол $\alpha = \pi/2 - \theta$ находится из соотношения

$$\alpha = \frac{1}{2}\operatorname{arctg}(l/D). \qquad (9.191)$$

Таким образом, для эпиграммы гномостереографическая проекция отражающей плоскости (точка *3*) и отраженный луч находятся с одной стороны относительно первичного пучка.

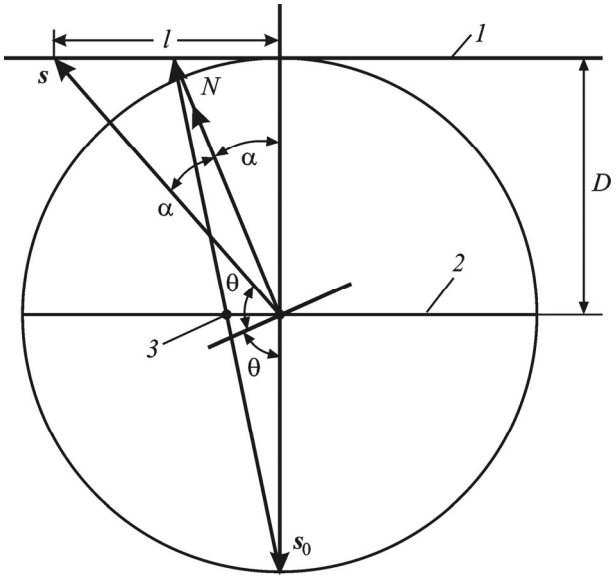


Рис. 9.98. Схема построения гномостереографической проекции отражающей плоскости по эпиграмме:
1 – плоскость фотопленки; *2* – плоскость проекции;
3 – точка гномостереографической проекции

Применение метода Лауэ. Метод Лауэ применяется главным образом для исследования монокристаллов или крупнозернистых образцов.

Определение ориентировки неограненных монокристаллов. Метод Лауэ играет большую роль при исследовании монокристаллов металлов, обычно не имеющих правильной внешней огранки, что позволяет судить об ориентации кристаллографических осей. Определение ориентировки кристаллографических осей в неограненном монокристалле проводится путем построения гномостереографических проекций по лауэграммам или эпиграммам.

При определении ориентации кубических монокристаллов обычно получают одну лауэграмму. Кристалл устанавливается на держателе произвольно, причем большая дуга гониометрической головки располагается параллельно первичному пучку. Внешние координатные оси выбирают следующим образом: направление первичного пучка $\boldsymbol{s}_0$ принимается за направление оси Z (конец этой оси считается направленным от наблюдателя), ось X направлена вдоль оси гониометрической головки, оси X, Y и Z образуют правую систему координат.

На полученной рентгенограмме выбирают рефлексы, расположенные по наиболее ярко выраженному эллипсу, и для каждого из них находят гномостереографическую проекцию плоскости отражения. Гномостереографическая проекция соответствующей зоны плоскостей изображается точками, расположенными на меридиане AB (рис. 9.99).

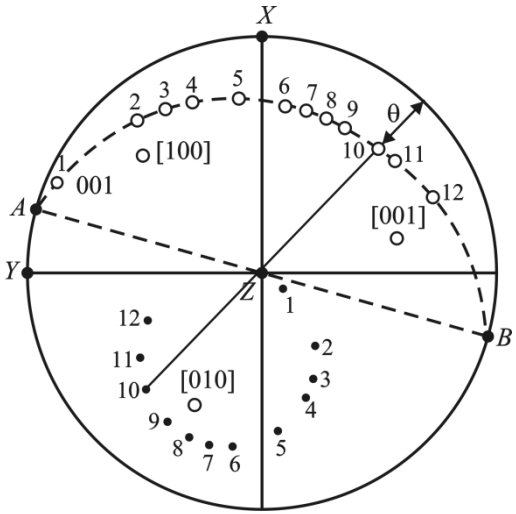


Рис. 9.99. Гномостереографическая проекция, построенная по лауэграмме

Меридиан *AB* поворачивают вокруг оси *B* до совмещения с большим кругом, что соответствует переходу оси соответствующей зоны плоскостей в центр проекции. Затем добиваются совмещения точек гномостереографической проекции зоны плоскостей с одной из стандартных полюсных фигур, построенных для ориентировок кубического кристалла [100], [110], [111], [211], [321]. Следует отметить, что на стандартных полюсных фигурах точки, отвечающие различным кристаллографическим плоскостям, отмечаются кружками различных диаметров, причем наибольший диаметр кружков отвечает наиболее интенсивным отражениям от соответствующих плоскостей. Таким образом, при поисках совпадений следует учитывать также интенсивность пятен рентгенограммы.

После того как найдено совпадение проекции с полюсной фигурой, каждой точке проекции приписывают индексы соответствующей кристаллографической плоскости. На полюсной фигуре находят выходы главных кристаллографических направлений [100], [010] и [001]. Так определяют ориентировку внутренних кристаллографических осей по отношению к внешним, что позволяет провести *частичную* или *полную* ориентировку монокристалла.

Рассмотрим *графическую* процедуру частичной ориентировки монокристалла по лауэграмме.

Частичная ориентировка монокристалла проводится по стереографической проекции и заключается в совпадении выбранного кристаллографического направления с одной из осей лабораторной системы координат, например, с направлением первичного пучка (*Z*). Для этого совмещают выход оси *Y* с полюсом сетки Вульфа и определяют угол φ_1 поворота кристалла вокруг оси *Y* до попадания выбранного направления на плоскость *YZ*. Затем совмещают выход оси *X* с полюсом сетки Вульфа и определяют угол φ_2 поворота кристалла вокруг оси *X* до совмещения с осью *Z*.

Полная ориентировка монокристалла состоит в совпадении двух выбранных ортогональных кристаллографических направлений (например, [100] и [010]) с осями лабораторной системы *XYZ*. Рассмотрим графическую и аналитическую процедуры полной ориентировки монокристалла по эпиграмме.

Для выполнения полной графической ориентации монокристалла с совпадением осей [100], [010] и [001] с осями *X*, *Y*, *Z* определяем первый угол поворота φ_1 вокруг оси *Y* (по малой дуге гониомет-

рической головки) до выхода проекции оси [100] на большой круг (рис. 9.100).

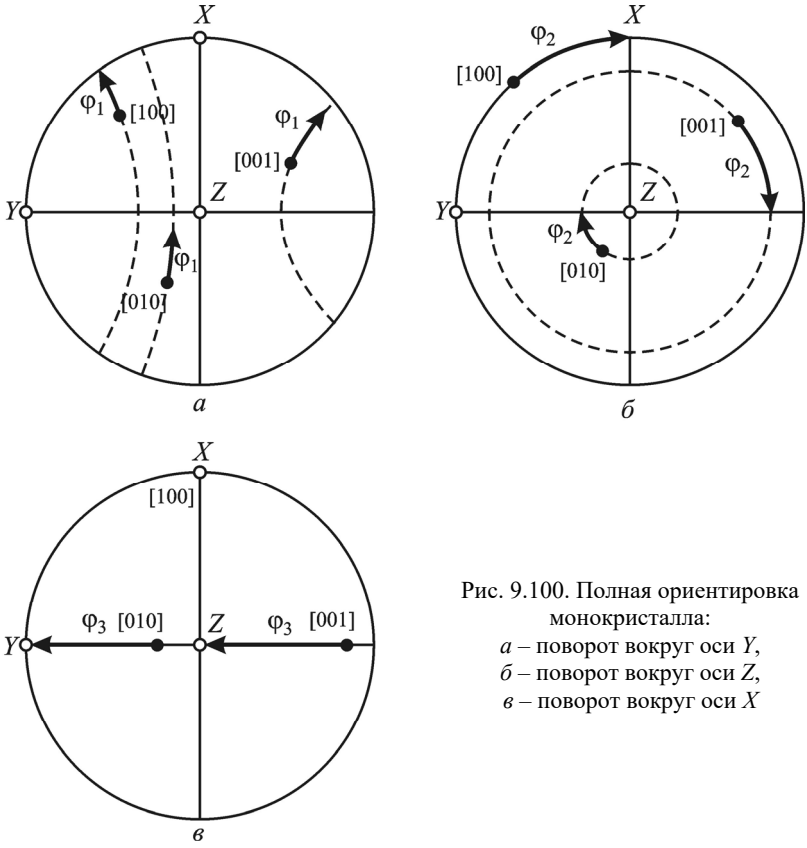


Рис. 9.100. Полная ориентировка монокристалла:
а – поворот вокруг оси *Y*,
б – поворот вокруг оси *Z*,
в – поворот вокруг оси *X*

При этом проекции осей [010] и [001] займут новые положения (указаны стрелками). Второй угол поворота φ_2 вокруг оси *Z* (по большой дуге гониометрической головки) приводит к совмещению оси [100] с осью *X*, а оси [010] и [001] расположатся на экваторе *ZY*. Третий угол поворота φ_3 вокруг оси *X* (по круговому лимбу) приводит к совмещению [010] с осью *Y* и [001] с осью *Z*, оставляя неподвижной ось [100], совпадающую с осью *X*. Таким образом, поворотами на углы φ_1, φ_2, φ_3 вокруг осей *Y*, *Z*, *X* проведена полная ориентация монокристалла.

Аналитическая процедура полной ориентировки монокристалла предполагает предварительное определение углов между кристаллографическими осями [100], [010] и [001] и внешними осями *X*, *Y* и *Z*. Это позволяет найти ориентационную матрицу $\boldsymbol{U}$, которая осуществляет переход от внутренних осей к внешним

$$\boldsymbol{n}_{XYZ} = \boldsymbol{U}\boldsymbol{n}_{hkl}, \tag{9.192}$$

где $\boldsymbol{n}_{hkl}$ – единичный вектор к плоскости (*hkl*) в кристаллографической системе координат, а $\boldsymbol{n}_{XYZ}$ – единичный вектор к этой же плоскости в лабораторной системе координат.

Более подробно соотношение (8.192) записывается в виде

$$\begin{vmatrix} n_X \\ n_Y \\ n_Z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h/(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \\ k/(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \\ l/(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \end{vmatrix}. \tag{9.193}$$

Из соотношения (9.193) следует, что вектор [100] переходит в вектор $\boldsymbol{u}_{*1}$ с координатами u_{11}, u_{21}, u_{31}, вектор [010] – в вектор $\boldsymbol{u}_{*2}$ с координатами u_{12}, u_{22}, u_{32}, вектор [100] – в вектор $\boldsymbol{u}_{*3}$ с координатами u_{13}, u_{23}, u_{33}. Поэтому матрицу $\boldsymbol{U}$ удобно рассматривать состоящей из векторов-столбцов

$$\mathrm{U} = \left|\mathrm{u}_{*1} \quad \mathrm{u}_{*2} \quad \mathrm{u}_{*3}\right| = \begin{vmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ u_{21} & u_{22} & u_{23} \\ u_{31} & u_{32} & u_{33} \end{vmatrix}. \tag{9.194}$$

Таким образом, если известны координаты вектора $\boldsymbol{n}_{hkl}$, то из соотношения (9.193) вычисляют координаты вектора $\boldsymbol{n}_{XYZ}$. При этом считаем, что матрица $\boldsymbol{U}$ описывает поворот вектора $\boldsymbol{n}_{hkl}$ до совпадения с вектором $\boldsymbol{n}_{XYZ}$.

Полную ориентацию кристалла по эпиграмме в камере РКСО (рентгеновская камера для съемки ограненных образцов) получают тремя поворотами: по дугам гониометрической головки и вокруг ее оси. Последовательность поворотов: сначала вокруг оси *Y* на угол φ_1 по малой дуге, затем вокруг оси *Z* на угол φ_2 по большой дуге и потом вокруг оси *X* на угол φ_3 по круговому лимбу. Углы поворота определяют из матрицы

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_X(\varphi_3)\,\boldsymbol{A}_Z(\varphi_2)\,\boldsymbol{A}_Y(\varphi_1). \tag{9.195}$$

Соответствующие матрицы имеют вид

$$A_Y(\varphi_1) = \begin{vmatrix} \cos\varphi_1 & 0 & \sin\varphi_1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi_1 & 0 & \cos\varphi_1 \end{vmatrix}, \qquad (9.196)$$

$$A_Z(\varphi_2) = \begin{vmatrix} \cos\varphi_2 & -\sin\varphi_2 & 0 \\ \sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \qquad (9.197)$$

$$A_X(\varphi_3) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi_3 & -\sin\varphi_3 \\ 0 & \sin\varphi_3 & \cos\varphi_3 \end{vmatrix}. \qquad (9.198)$$

Результат перемножения этих трех матриц:

$$A = \begin{vmatrix} \cos\varphi_1\cos\varphi_2 & -\sin\varphi_2 & \sin\varphi_1\cos\varphi_2 \\ \cos\varphi_3\sin\varphi_2\cos\varphi_1 + \sin\varphi_1\sin\varphi_3 & \cos\varphi_2\cos\varphi_3 & \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos\varphi_3 - \cos\varphi_1\sin\varphi_3 \\ \sin\varphi_3\cos\varphi_1\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1\cos\varphi_3 & \cos\varphi_2\sin\varphi_3 & \sin\varphi_1\sin\varphi_2\sin\varphi_3 + \cos\varphi_1\cos\varphi_3 \end{vmatrix}.$$

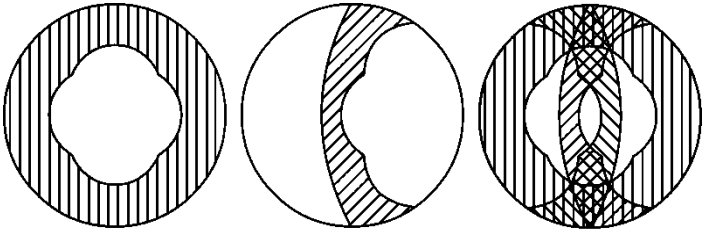
Компонента a_{12} этой матрицы определяет угол φ_2: $a_{12} = -\sin\varphi_2 = \sin(-\varphi_2)$. В то же время $a_{32}/a_{22} = \operatorname{tg}\varphi_3$ (при $a_{22} \neq 0$) и $a_{13}/a_{11} = \operatorname{tg}\varphi_1$ (при $a_{11} \neq 0$).

При проведении полной ориентации по лауэграмме необходимо учитывать иное расположение осей гониометрической головки, и порядок поворота вокруг осей будет: $Z \rightarrow Y \rightarrow X$.

Метод определения ориентировки кристалла с помощью стандартных стереографических проекций используют и для некубических кристаллов. В случае гексагональных и тетрагональных кристаллов такие стандартные проекции строят для определенных отношений осей c/a. Так, некоторые металлы кристаллизуются в гексагональной плотноупакованной структуре с $c/a = 1{,}63$. Построенные для этого соотношения стандартные проекции можно использовать для многих металлов, например Mg, α-Zr, α-Ti, Re и др.

В случае ромбической сингонии стандартные проекции строят для кристалла с определенным значением параметров решетки a, b, c. Например, имеются стандартные стереографические проекции для α-урана.

Определение сингонии кристалла. В случае кристалла с неизвестной сингонией получают три лауэграммы: в нулевом положении и после поворота на ± 60° вокруг вертикальной оси. Для каждой из рентгенограмм находят гномостереографические проекции плоскостей (*точки первого рода*), соответствующих рефлексам на лауэграммах, и строят сводную проекцию, построенную по трем лауэграммам (рис. 9.101).



а *б* *в*

Рис. 9.101. Области гномостереографической проекции:
а – построение по лауэграмме в нулевом положении кристалла;
б – после поворота кристалла на + 60° против часовой стрелки;
в – сводная проекция, построенная по трем лауэграммам

Сводная проекция представляет собой большое число пересекающихся между собой дуг больших кругов. Сначала анализируют точки первого рода, в которых пересекается большое число зональных кривых. Такие точки принадлежат гномостереографическим проекциям плоскостей с малыми индексами.

Затем следует найти стереографические проекции направлений (*точки второго рода*), соответствующих осям зон плоскостей. Для этого дуги больших кругов, на которых располагаются точки первого рода, совмещают с меридианами сетки Вульфа и отсчитывают 90° по экватору.

Если все точки второго рода совпадают с точками первого рода, то кристалл относится к кубической сингонией, т.е. все оси зон совпадают с гномостереографическими проекциями плоскостей.

Если совпадение точек первого и второго рода наблюдается только на одной дуге большого круга, то кристалл относится к одной из сингоний средней категории (тетрагональной, гексагональной, ромбоэдрической). Тогда нормаль к этой дуге является главным направлением. Совместив это направление с первичным пуч-

ком и получив лауэграмму, по симметрии рентгенограммы устанавливают сингонию кристалла.

При отсутствии систематических совпадений точек первого и второго родов заключают, что кристалл относится к сингонии низшей категории. Для ромбической сингонии характерно наличие трех дуг больших кругов, расположенных под углом 90° друг другу, на которых располагаются точки обоих родов. Точки пересечения этих дуг являются проекциями главных направлений ромбического кристалла.

Для кристалла моноклинной сингонии характерно наличие только одной дуги, на которую ложатся точки первого и второго родов. Нормаль к этой дуге является проекцией оси *Y* кристалла. Оси *X* и *Z* следует выбирать на самой дуге среди точек с большим числом пересекающихся дуг. При отсутствии каких-либо совпадений точек первого и второго родов заключают, что кристалл принадлежит к триклинной сингонии.

Определение лауэвского (*дифракционного*) *класса кристалла.* Одним из наиболее важных применений метода Лауэ является определение симметрии кристаллов. При этом кристаллы ориентируют на гониометрической головке так, чтобы первичный луч шел параллельно плоскости или оси симметрии. В этом случае пятна на лауэграммах располагаются с соответствующей этим элементам симметрией, так как симметричному расположению атомных плоскостей отвечает симметричное расположение отраженных лучей.

Однако симметрия пучка отраженных лучей выше истинной симметрии кристалла на центр симметрии, т.е. по любой рентгенограмме нельзя установить отсутствие у кристалла центра инверсии. В самом деле, система плоскостей с индексами (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ – это одна и та же система, а отражения hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ – являются отражениями с разных сторон этой системы. Если кристалл не обладает центром симметрии, то это означает, что вид на эту систему с разных сторон неодинаков. Но дифракционные лучи отражаются под тем же углом θ (одинаковое межплоскостное расстояние) и той же интенсивностью (одинаковый структурный множитель). Последнее следует из того, что электронная плотность $\rho(\boldsymbol{r})$ – вещественная функция, и поэтому в соответствии с уравнением (9.85) $I(\boldsymbol{S}) = I(-\boldsymbol{S})$. Таким образом, по результатам анализа дифракционного

эксперимента нельзя доказать отсутствие в кристалле центра симметрии, поскольку он всегда присутствует в дифракционном пространстве (*правило Фриделя*). Это положение формулируют в виде теоремы: *геометрия интерференционной картины не поменяется при изменении направления первичного луча на обратное; неизменной останется также интенсивность интерференционной картины.*

Таким образом, кристаллы, относящиеся к кристаллическим классам, различающимся только наличием или отсутствием центра инверсии (см. п. 1.3.2), дают рентгенограммы с одинаковой «рентгеновской симметрией» и поэтому относятся к одному *лауэвскому* (*дифракционному*) классу. Среди 32 кристаллических классов имеется 11 лауэвских классов (иногда их называют *классами Фриделя*), содержащих центр симметрии.

Определение лауэвского класса проводится на основании изучения *симметрии лауэграмм* (или эпиграмм), снятых при направлении первичного пучка вдоль одного или нескольких важных направлений (осей [100], [010], [001]) или диагоналей [110], [111]. Всего имеется 10 типов симметрии рентгенограмм, схемы которых приведены на рис. 9.102.

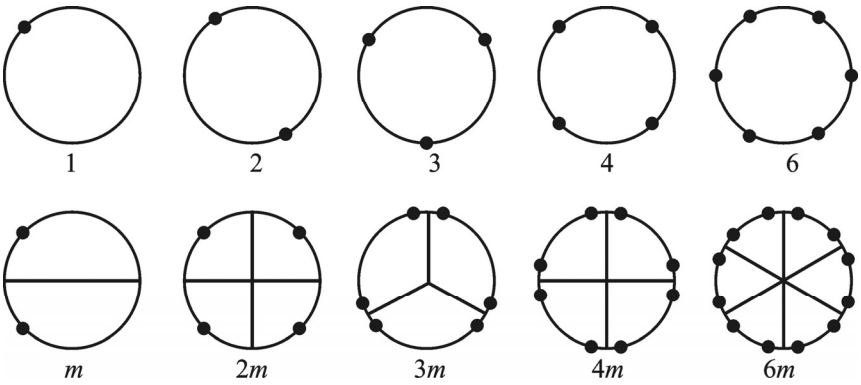


Рис. 9.102. Десять типов симметрии лауэграмм

Типы рентгенограмм, получаемых при съемке вдоль важных направлений для кристаллов различных сингоний приведены в табл. 9.11.

Таблица 9.11

Лауэвские классы симметрии

Лауэвский класс	Сингония	Ориентировка осей			Диагональные ориентировки	
		100	010	001	110	111
1	Триклинная	1	1	1	1	1*m*
2/*m*	Моноклинная	*m*	2	*m*	*m*	1
mmm	Ромбическая	2*m*	2*m*	2*m*	*m*	1
$\bar{3}$	Ромбоэдрическая	1	1	3	1	1
3*m*	Ромбоэдрическая	2	2	3*m*	*m*	1
4/*m*	Тетрагональная	*m*	*m*	4	*m*	1
4/*mmm*	Тетрагональная	*m*	*m*	4*m*	2*m*	1
$\bar{6}$	Гексагональная	*m*	*m*	6	*m*	1
6/*m*	Гексагональная	*m*	*m*	6*m*	2*m*	1
*m*3	Кубическая	2*m*	2*m*	2*m*	*m*	3
*m*3*m*	Кубическая	4*m*	4*m*	4*m*	2*m*	3*m*

Моноклинный кристалл характеризует лауэграмма типа *2*, снятая вдоль оси *b*. Ромбический кристалл, снятый по направлениям [100], [010], [001], дает рентгенограммы типа *2m* (см. табл. 9.11). Для тетрагонального кристалла, снятого вдоль оси [001], характерна лауэграмма типа *4*. Ромбоэдрический кристалл, снятый вдоль главной оси, дает рентгенограмму типа *3*. Гексагональные кристаллы, снятые вдоль оси [001], дают рентгенограммы типа *6* или *6m*.

Для кубических кристаллов, снятых вдоль оси третьего порядка, возможен тип *3* или *3m*. Тип лауэграммы *4m* характерен для кристаллов кубической сингонии, принадлежащих к наиболее симметричному классу *m3m*.

Правило Фриделя становится в принципе неверным в случае *аномального* рассеяния, когда энергия падающего излучения близка к энергии *K*-скачка поглощения соответствующего элемента. Атомная амплитуда для этого элемента становится комплексной величиной, и в этом случае в нее входит фазовый множитель. В самом деле, предположим, что атомная амплитуда $f = f_0 + f' + f''$. Тогда $f_0 + f' + f'' = |f|\,e^{i\delta}$, где $\mathrm{tg}\,\delta = f''/(f_0 + f')$ и $|f| = \sqrt{(f_0 + f')^2 + (f'')^2}$.

Нарушение правила Фриделя наблюдается у кристалла цинковой обманки (ZnS). В этом кристалле в плоскостях (111) располагаются плоскости, содержащие только атомы Zn или S (рис. 9.103).

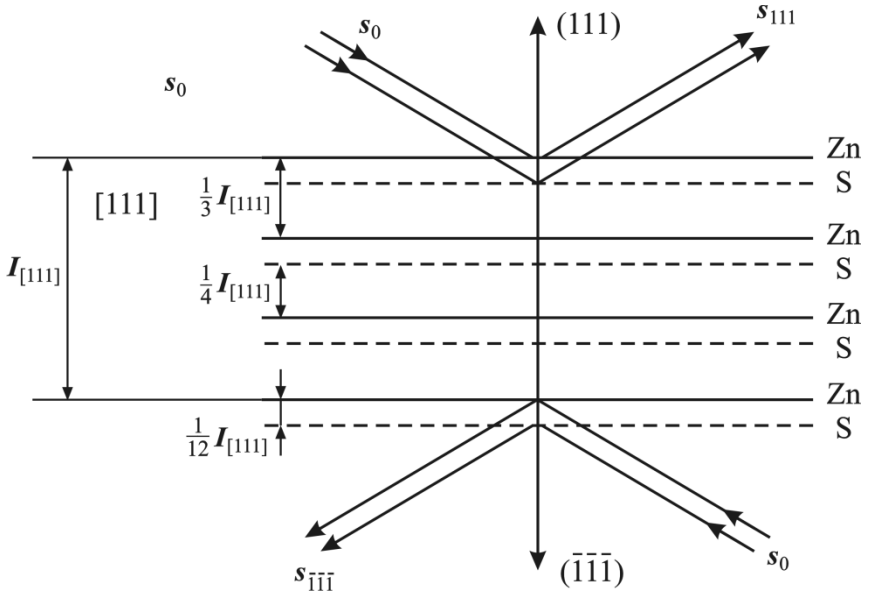


Рис. 9.103. Отражения от противоположных граней ZnS

Соседние плоскости расположены на расстоянии 1/4 периода идентичности вдоль [111]. Эта структура полярна: вид каждой из плоскостей различен в зависимости от того, с какой стороны на них смотреть. Предположим теперь, что при рассеянии на атомах Zn или S получаются изменения фаз δ_1 и δ_2 соответственно. Когда отражение происходит от верхней поверхности кристалла, разность фаз между лучами равна $\delta_0 + \delta_1 - \delta_2$, где δ_0 – разность фаз между соседними плоскостями Zn и S. При отражении с противоположной стороны разность фаз между лучами равна $\delta_0 + \delta_2 - \delta_1$. Указанные разности не равны между собой ($\delta_1 \neq \delta_2$) для некоторых отражений при аномальном рассеянии. Это наблюдалось экспериментально: при длине волны первичного излучения, близкой к 1,283 Å (*K*-скачок поглощения для Zn), установлено заметное различие I_{111} и $I_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$.

Действительно, для структуры сфалерита в соответствии с соотношением (9.136) для отражений с $H + K + L = 4n \pm 1$ $F(H) = 4(f_{Zn} \pm if_S)$. В случае аномального рассеяния

$$F_{111} = 4(f_{0\,Zn} + f'_{Zn} + if''_{Zn} + if_S],$$

$$F_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = 4(f_{0\,Zn} + f'_{Zn} + if''_{Zn} - if_S],$$

$$\frac{I_{111}}{I_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}} = \frac{(f_{0Zn} + f'_{Zn})^2 + (f''_{Zn} + f_S)^2}{(f_{0Zn} + f'_{Zn})^2 + (f''_{Zn} - f_S)^2} \neq 1. \qquad (9.199)$$

Наличие источников синхротронного излучения позволяет с помощью монохроматора выделить нужную длину волны и с использованием эффекта аномального рассеяния определить отсутствие в кристалле центра симметрии.

Определение качества кристалла. Лауэграммы по своей природе обладают повышенной чувствительностью к дефектам кристаллической решетки и поэтому обычно используются для определения качества кристаллов перед рентгеноструктурным анализом. Форма пятен лауэграммы позволяет судить о степени совершенства кристалла. Хороший кристалл дает на лауэграмме четкие рефлексы. Если кристалл представляет собой сросток двух или нескольких кристаллов, то каждое пятно на лауэграмме расщепляется на несколько близко расположенных пятен, число которых равно числу сросшихся кристаллов. Если кристалл деформирован или имеет внутренние напряжения, то дифракционные пятна на лауэграмме имеют сильно вытянутую эллиптическую форму, а при большой концентрации дефектов у размытых пятен появляются хвосты, как правило, вытянутые в радиальном направлении от следа первичного пучка. Это явление носит название *рентгеновского астеризма*.

Возникновение астеризма и радиальное удлинение дифракционных пятен на лауэграмме достаточно просто и наглядно объясняется с точки зрения модели мозаичного кристалла. Как известно, узел обратной решетки мозаичного кристалла размывается в тангенциальных направлениях $\boldsymbol{\tau}_1$ и $\boldsymbol{\tau}_2$[1] (рис. 9.104,*а*).

Для изотропного мозаичного монокристалла вектор обратной решетки $\boldsymbol{H}_{HKL}$ превращается в круговой конус (*нормалевый конус*) с углом 2ε. В методе Лауэ размытие рефлекса в радиальном направ-

[1]Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.2.4.

лении L_r связано с размытием конуса, образованного нормалями, в направлении $\boldsymbol{t} = \boldsymbol{\tau}_1$ (рис. 9.104,*б*), а в тангенциальном направлении L_t с размытием в направлении $\boldsymbol{t} = \boldsymbol{\tau}_2$ (рис. 9.104,*в*).

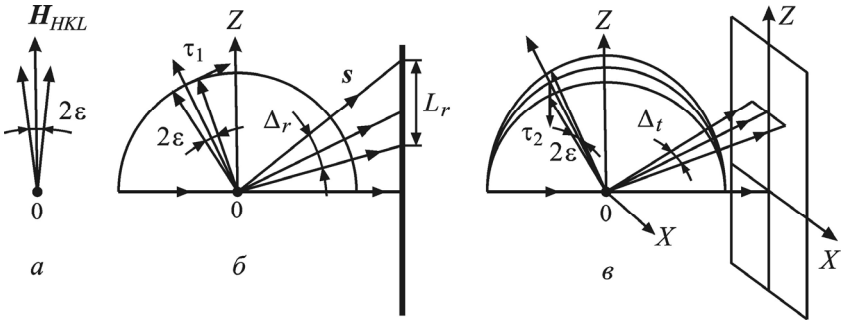


Рис. 9.104. Объяснения астеризма на лауэграмме:
а – размытие узла обратной решетки мозаичного монокристалла;
б – размытие рефлекса в радиальном направлении;
в – размытие рефлекса в тангенциальном направлении

Конус отраженных лучей $\boldsymbol{s}$ испытывает размытие в радиальном направлении $\Delta_r = 4\varepsilon$ и в тангенциальном направлении Δ_t. Если угол между плоскостями отражения, соответствующими нормалям, определяющим размытие в тангенциальном направлении, равен $\Delta\varphi$, то $2\varepsilon = \Delta\varphi\cos\theta$ и $\Delta_t = \Delta\varphi\cos(\pi/2 - 2\theta)$, откуда $\Delta_t = 4\varepsilon\sin\theta$.

Размытие рефлекса в радиальном направлении L_r имеет вид

$$L_r = \frac{D}{\cos 2\theta}\Delta_r\frac{1}{\cos 2\theta} = 4\varepsilon\frac{D}{\cos^2 2\theta}, \qquad (9.200)$$

а в тангенциальном L_t

$$L_t = \frac{D}{\cos 2\theta}\Delta_t\frac{1}{\cos 2\theta} = 4\varepsilon\frac{D}{\cos 2\theta}\sin\theta. \qquad (9.201)$$

Отношение размытия рефлекса в радиальном направлении L_r к размытию в тангенциальном направлении L_t выражается как

$$\frac{L_r}{L_t} = \frac{1}{\cos 2\theta\sin\theta}. \qquad (9.202)$$

Для лауэграмм мозаичного кристалла при $\theta \to 0$ $L_r/L_t \to \infty$, а для эпиграмм при $\theta \to 90°$ $L_r/L_t \to 1$, т.е. на лауэграммах проявляется астеризм, а на эпиграммах – топографичность.

Явление астеризма и размытие пятен на лауэграммах приводят к пространственному перекрыванию соседних рефлексов, что сильно усложняет их анализ, особенно в случае кристаллов с большой элементарной ячейкой и при измерениях на источниках с большой угловой расходимостью рентгеновских лучей. Проблема несколько облегчается при съемках на высококоллимированном синхротронном излучении, а применение разработанных в последнее время методов анализа изображений к лауэграммам позволяет решать задачу разделения пространственно перекрывающихся рефлексов.

9.5.2. Метод вращения монокристалла

Метод вращения является основным при определении атомной структуры вещества. Этим методом определяют размеры элементарной ячейки, число атомов или молекул, приходящихся на одну ячейку (с точностью до центра инверсии). Данные по измерению интенсивности дифракционных максимумов используют при вычислениях, связанных с определением атомной структуры.

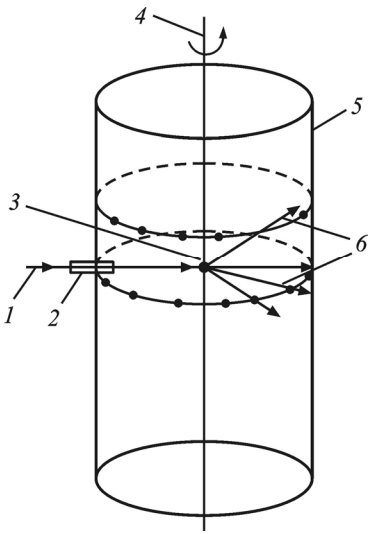


Рис. 9.105. Схема съемки в методе вращения монокристалла

Основы метода. В методе вращения дифракционная картина получается от монокристалла, вращающегося вокруг определенного кристаллографического направления, при облучении этого кристалла монохроматическим или характеристическим рентгеновским излучением (рис. 9.105).

Первичный пучок *1* вырезается диафрагмой *2* и попадает на кристалл *3*, который устанавливается на гониометрической головке так, чтобы одно из важных направлений типа <100> было ориентировано вдоль оси вращения гониометрической головки. Кристалл вращается или колеблется вокруг оси камеры *4*. Дифракционная картина регистрируется на фотоплен-

ке *5*, расположенной по цилиндрической поверхности кассеты определенного диаметра (86,6 или 57,3 мм).

Установка (*юстировка*) кристалла на гониометрической головке камеры при наличии ясно выраженной огранки проводится либо с помощью оптического гониометра, либо с применением специального осветителя, который надевается на камеру вместо диафрагмы. При отсутствии внешней огранки ориентация кристалла проводится методом Лауэ; для этой цели в камере вращения предусмотрена возможность установки кассеты с плоской пленкой.

Дифракционные максимумы на рентгенограмме вращения располагаются вдоль параллельных прямых, называемых *слоевыми линиями 6* (рис. 9.105).

На рентгенограммах вращения часто наблюдаются непрерывные полосы, проходящие через дифракционные максимумы. Появление этих полос обусловлено присутствием в излучении рентгеновской трубки непрерывного спектра наряду с характеристическим.

Возникновение дифракционной картины в методе вращения рассмотрено в разделе п. 9.5.6. При вращении кристалла вокруг главного кристаллографического направления вращается связанная с ним обратная решетка. При пересечении узлами обратной решетки сферы распространения возникают дифракционные лучи, распространяющиеся по образующим конусов, оси которых совпадают с осью вращения кристалла. Как указывалось, удобно считать неподвижной обратную решетку, а сферу распространения – вращающейся в направлении, обратном вращению кристалла.

Все узлы обратной решетки, пересекаемые сферой распространения при ее вращении, составляют *эффективную область*, т.е. определяют область индексов дифракционных максимумов, возникающих от данного кристалла при его вращении. Эффективная область в случае первичного пучка, перпендикулярного к оси вращения, заключена в тороиде, сечения которого изображены на рис. 9.106.

Размер этого тороида возрастает с уменьшением длины волны первичных лучей. При наклонном падении первичного пучка по отношению к оси вращения эффективная область уменьшается, так как вблизи оси вращения появляется область, которая не пересекается сферой распространения. Рентгенограммы, полученные при наклонной съемке, содержат тем меньше дифракционных пятен,

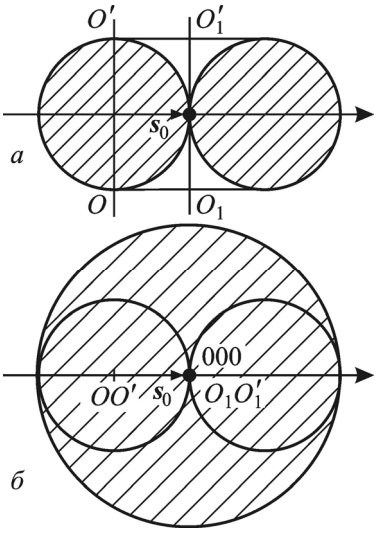


Рис. 9.106. Эффективная область в методе вращения при перпендикулярной съемке: *а* – вдоль оси вращения; *б* – перпендикулярно оси вращения; OO' – ось вращения кристалла; O_1O_1' – ось вращения обратной решетки

чем меньше угол μ между первичным пучком и осью вращения. При определении размеров эффективных областей удобнее рассматривать интерференционные условия отдельно для каждой плоскости обратной решетки, перпендикулярной к оси вращения кристалла.

Нулевая слоевая линия образуется при пересечении сферой распространения плоскости обратной решетки, в которой располагается первичный луч. В этом случае эффективная область определяется вращением круга диаметром 2/λ вокруг начального узла *O*. Тогда эффективная область для нулевой слоевой линии представляет собой круг диаметром 4/λ. При наклонной съемке диаметр эффективной области составляет 4sinμ/λ.

n-я слоевая линия. Сфера распространения пересекает *n*-ю плоскость обратной решетки, отстоящую от нулевой плоскости на расстоянии *nd**, где *d** – расстояние между соседними плоскостями обратной решетки по оси вращения. Тогда на *n*-й плоскости вблизи оси вращения находится область, которая не пересекается сферой распространения, т.е. эффективная область представляет собой кольцо шириной $r_{\text{внеш}} - r_{\text{внутр}}$, где

$$r_{\text{внеш}} = (1/\lambda) + \sqrt{(1/\lambda)^2 - (n/I)^2} \qquad (9.203)$$

(*I* – период идентичности вдоль оси вращения), а

$$r_{\text{внутр}} = (1/\lambda) - \sqrt{(1/\lambda)^2 - (n/I)^2}\,. \qquad (9.204)$$

Отсюда следует, что с возрастанием номера слоевой линии эффективная область уменьшается, следовательно, число дифракционных максимумов на слоевой линии также уменьшается. Число

слоевых линий, регистрируемых на рентгенограммах вращения, возрастает с уменьшением длины волны рентгеновского излучения, так как растет радиус сферы распространения.

В ряде случаев вместо вращения кристалла применяют колебание на угол ω (2, 5, 10, 15°), при этом эффективная область уменьшается при уменьшении угла ω.

Задачи, решаемые без индицирования рентгенограмм.

Определение периода идентичности по оси вращения. Для определения периодов идентичности решетки по оси вращения кристалла на обычных рентгенограммах вращения промеряют расстояния между слоевыми линиями с одинаковыми n (+1 и – 1, +2 и –2 и т.д.). Из полученных результатов определяют среднее значение L_n т.е. расстояние от n-й до нулевой слоевой линии.

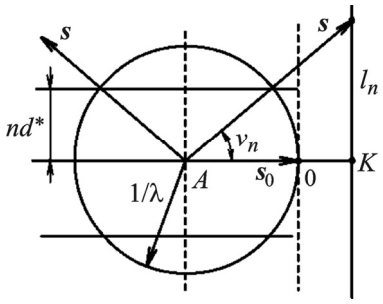


Рис. 9.107. К определению периода идентичности по оси вращения

На рис. 9.107 дано обычное построение для метода вращения.

Угол между дифракционным лучом и нулевой плоскостью обратной решетки обозначен ν_n. Расстояние $AK = R$ есть радиус цилиндрической кассеты, по которой располагается фотопленка. Из приводимого рисунка видно, что

$$\sin\nu_n = \frac{nd^*}{1/\lambda} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg}\nu_n = l_n/R. \tag{9.205}$$

Окончательно находим

$$I = \frac{1}{d^*} = \frac{n\lambda}{\sin\nu_n} = \frac{n\lambda}{\sin[\operatorname{arctg}(l_n/R)]} = n\lambda\sqrt{(R/l_n)^2+1}\,. \tag{9.206}$$

Определение периодов идентичности этим методом не обладает большой точностью, хорошими в этом случае считаются результаты, полученные с погрешностью 0,2–0,5 %.

Несколько бóльшая точность получается при определении периодов идентичности из торцевых рентгенограмм, снятых на плоскую пленку, расположенную перпендикулярно к оси вращения. Ди-

фракционные пятна на таких рентгенограммах располагаются по кругам, радиусы которых $r_n = D/\mathrm{tg}\,\nu_n$, где D – расстояние от кристалла до фотопленки. Определив ν_n, по формуле (9.206) найдем период идентичности I.

Наиболее точно определяются периоды решетки из отражений под большими углами на нулевой слоевой линии, но в этом случае необходимо знать индексы дифракционных пятен.

Определение типа решетки Бравэ. При определении структуры вещества необходимо установить, является ли решетка примитивной или сложной (объемноцентрированной, гранецентрированной или базоцентрированной). Особенно просто это делается для кристаллов кубической сингонии. Для этого получают три рентгенограммы с вращением кристалла вокруг направлений [100], [110] и [111] и сравнивают рассчитанные отношения периодов идентичности с представленными в табл. 9.12.

При определении типа решетки Бравэ других кристаллографических систем необходимо снять бóльшее число рентгенограмм. Например, для ромбической сингонии надо снять семь рентгенограмм по направлениям [100], [010], [001], [110], [101], [011], и [111]. Обычно в таких случаях описанный метод не применяется, и тип решетки вычисляется из законов погасания, найденных после индицирования рентгенограмм.

Таблица 9.12

Определение типа решетки Бравэ

Тип решетки Бравэ	Отношение периодов идентичности $I_{[100]} : I_{[110]} : I_{[111]}$
Примитивная	$1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$
Объемноцентрированная	$1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}/2$
Гранецентрированная	$1 : \sqrt{2}/2 : \sqrt{3}$

Определение числа атомов в элементарной ячейке. Число атомов в элементарной ячейке нетрудно определить, если известны объем элементарной ячейки $V_{\text{яч}}$, плотность кристалла ρ и химическая формула вещества. Действительно, $\rho = m/V$, где m – масса, V – объем вещества. В то же время $\rho = M/V_{\text{яч}} = m_{\text{Н}}An/V_{\text{яч}}$, где M – масса атомов, входящих в элементарную ячейку, $m_{\text{Н}} = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ г – атомная единица массы, A – относительная атомная масса; n – чис-

ло атомов в элементарной ячейке. После преобразования окончательно получаем

$$n = \frac{\rho V_{\text{яч}}}{m_{\text{H}} A}. \qquad (9.207)$$

В случае химического соединения определяется число молекул, приходящихся на ячейку. Тогда в формулу вместо относительной атомной массы A подставляется относительная молекулярная масса соединения.

Индицирование рентгенограмм вращения. Индицирование рентгенограмм вращения необходимо для установления атомной структуры вещества. Индицирование обычно проводится графически с использованием представлений обратной решетки. До проведения индицирования необходимо иметь данные о параметрах прямой решетки: периодах a, b, c и углах между осями ячейки α, β, γ. Порядок индицирования следующий.

Определение углов отражения. Для определения углов θ *на нулевой слоевой линии* промеряют расстояния $2l$ между симметричными (по отношению к первичному пучку) отражениями. Угол θ находят из соотношения между длиной дуги центрального угла и радиусом цилиндра, по которому расположена фотопленка: $2l = 4\theta R$, откуда

$$\theta = l/(2R) \text{ или в градусной мере } \theta^\circ = 57{,}3\, l/(2R). \qquad (9.208)$$

При определении углов для отражений, расположенных на n-й слоевой линии, так же как и на нулевой слоевой линии, промеряют расстояния $2l_n$ между соответствующими симметричными отражениями, лежащими на этой линии (рис. 9.108).

Затем определяют угол $\delta = 2l_n/D$, где D – диаметр кассеты. С другой стороны,

$$\boldsymbol{s}\boldsymbol{s}_0 = \cos 2\theta, \qquad (9.209)$$

где $\boldsymbol{s}_0$ и $\boldsymbol{s}$ – единичные векторы по направлениям первичного и дифракционного лучей соответственно.

Введем декартову систему координат XYZ (см. рис. 9.108). Тогда $\boldsymbol{s}_0$ и $\boldsymbol{s}$ можно представить как векторы-столбцы:

$$s_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad s = \begin{pmatrix} \cos\nu_n \cos\delta \\ \cos\nu_n \sin\delta \\ \sin\nu_n \end{pmatrix}. \qquad (9.210)$$

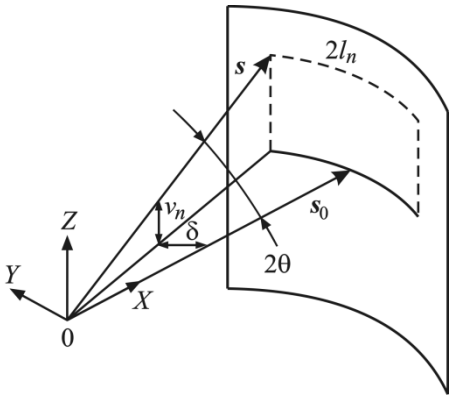


Рис. 9.108. К определению угла θ дифракционного пятна на *n*-слоевой линии

Перемножив скалярно $\boldsymbol{s}_0$ и $\boldsymbol{s}$, получим $\boldsymbol{s}\boldsymbol{s}_0 = \cos\delta\cos\nu_n$, откуда с учетом (9.209) следует *формула Полани*:

$$\cos 2\theta = \cos\delta\cos\nu_n, \quad (9.211)$$

где угол ν_n определяется из соотношения (9.205).

Нахождение длины векторов обратной решетки. Длина векторов обратной решетки находится из выведенного ранее соотношения: $H = 2\sin\theta/\lambda$. При расчете следует учитывать, что рентгенограммы вращения обычно получают на нефильтрованном излучении, и поэтому на них имеются отражения, обусловленные как K_α-, так и K_β-излучением. Отражения, обусловленные K_β-излучением, легко отличаются на всех слоевых линиях, кроме нулевой: поскольку располагаются несколько ниже и сдвинуты ближе к центру рентгенограммы, чем соответствующие более сильные дифракционные K_α-пятна. Отделить K_α-пятна от K_β-пятен можно аналитически, пользуясь соотношением

$$\frac{\sin\theta_\alpha}{\sin\theta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}. \quad (9.212)$$

Кроме этого соотношения, нужно также принять во внимание, что K_β-пятна примерно в пять раз слабее соответствующих K_α-пятен и сдвинуты к первичному пучку. Для индицирования используют длину векторов обратной решетки, найденную только по K_α-пятнам.

Индицирование нулевой слоевой линии. Если вращение кристалла проводится вокруг оси, имеющей индексы [*uvw*], а вектор трансляции для этой оси $\boldsymbol{I}$, то справедливо уравнение

$$(\boldsymbol{I}, \boldsymbol{H}) = (u\boldsymbol{a}_1 + v\,\boldsymbol{a}_2 + w\,\boldsymbol{a}_3)\,(h\,\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\,\boldsymbol{b}_3) = n. \quad (9.213)$$

Для случая вращения вокруг одной из главных кристаллографических осей, например вокруг [100], получаем $n = h$, т.е. один из

индексов дифракционного отражения определяется номером слоевой линии.

Индицирование рентгенограмм вращения обычно проводят графическим методом. Для этого строят сетку обратной решетки на векторах $\boldsymbol{b}_2$ и $\boldsymbol{b}_3$, при вращении кристалла вокруг оси [100], а при вращении кристалла вокруг оси [010] или [001] строят сетки на векторах $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_3$ и $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$ соответственно.

При индицировании нулевой слоевой линии через узел O, соответствующий началу координат построенной сетки обратной решетки, под произвольным углом проводят прямую линию, на которой откладывают вычисленные значения векторов обратной решетки (рис. 9.109).

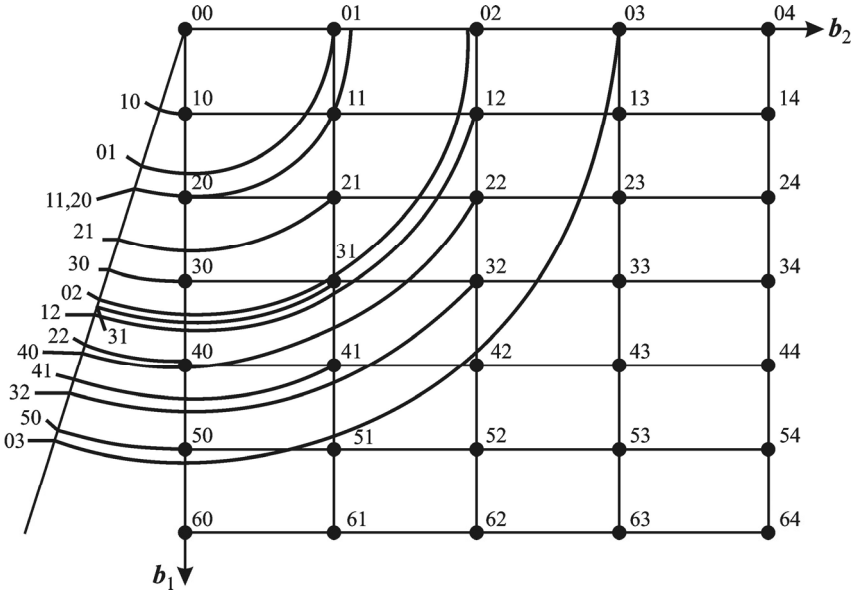


Рис. 9.109. Графическое индицирование нулевой слоевой линии

Затем для каждого вектора обратной решетки проводят окружность с радиусом, равным длине вектора обратной решетки до пересечения с узлом построенной сетки. Узел, который пересечет эта окружность, дает два индекса интерференционного пятна.

Однако такое индицирование не всегда однозначно, так как окружность может пересекать одновременно несколько узлов. В таких случаях нужно применять не полное вращение, а снимать рентгенограммы колебаний кристалла. Интервал колебаний ω, необходимый для однозначного индицирования, выбирается таким образом, чтобы в изучаемом угловом интервале поворота обратной решетки не было близких значений векторов обратной решетки (рис. 9.110).

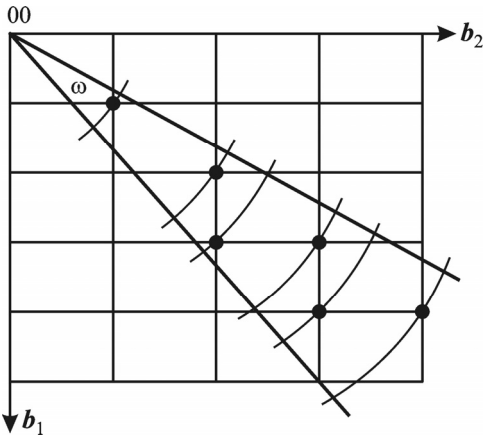


Рис. 9.110. Определение угла колебания ω для однозначного индицирования

Индицирование n-й слоевой линии. Для *n*-й слоевой линии соответствующие векторы обратной решетки ***H*** не лежат в *n*-й плоскости обратной решетки. Поэтому для индицирования *n*-й слоевой линии необходимо найти проекцию векторов обратной решетки на *n*-ю плоскость:

$$H_{\perp} = \sqrt{H^2 - (nd^*)^2} = \sqrt{H^2 - (n/I)^2}, \qquad (9.214)$$

где $H = 2\sin\theta/\lambda$, n – номер слоевой линии, d^* – межплоскостное расстояние в обратной решетке, I – период идентичности вдоль оси вращения.

Для нахождения $H_{\perp}$ удобно пользоваться сетками кривых постоянных значений $H_{\perp}$, которые строятся для камер определенного радиуса. Происхождение кривых постоянных значений $H_{\perp}$ иллюстрируется рис. 9.111.

Поверхности постоянных значений $H_{\perp}$ отвечает цилиндр *2*, ось которого проходит через начальный узел обратной решетки *O*, лежащий на поверхности сферы распространения *1*. Пересечение цилиндра *2* со сферой дает кривую постоянного $H_{\perp}$, проектируя которую из центра сферы отражения на поверхность цилиндрической фотопленки *3*, получаем $H_{\perp}$ = const (кривая *4*). Задавая значения $H_{\perp}$

от 0 до 2 (диаметр сферы распространения в масштабе $1/\lambda$), получаем на поверхности пленки семейство кривых $H_\perp = \text{const}$. Проектирование пересечения равноотстоящих плоскостей обратной решетки со сферой распространения на фотопленке дает семейство прямых $H_\parallel = \text{const}$. Получаемая сетка носит название *сетки Бернала* (рис. 9.112).

Накладывая рентгенограмму на сетку Бернала, находят значения $H_\perp$ для каждого дифракционного пятна (необходимо только, чтобы совпадал масштаб сетки и рентгенограммы).

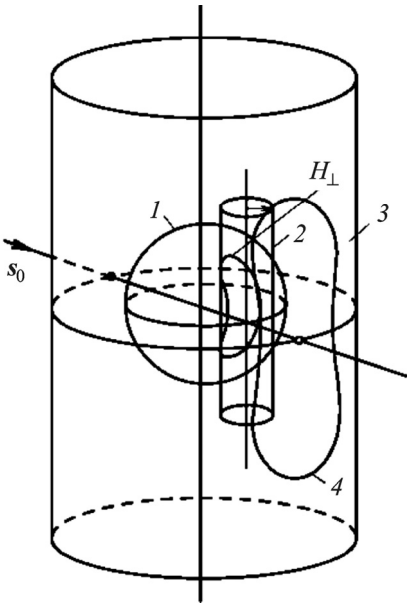


Рис. 9.111. К объяснению построения кривых $H_\perp$

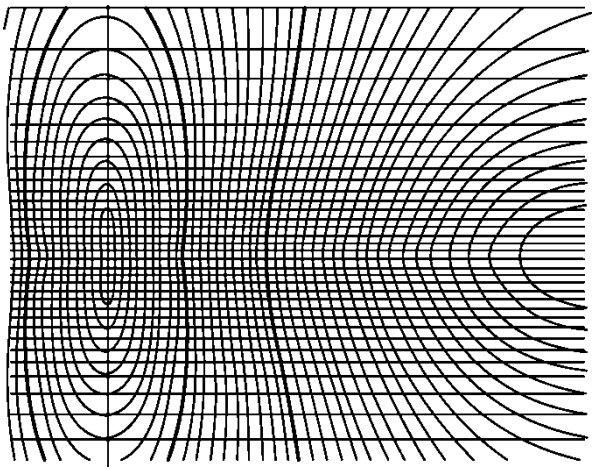


Рис. 9.112. Сетка Бернала

При индицировании n-й слоевой линии используют ту же сетку обратной решетки. В случае индицирования рентгенограммы кри-

сталла ортогональной сингонии (кубической, тетрагональной, ромбической) индицирование проводят аналогично индицированию нулевой слоевой линии, только окружности имеют радиус $H_{\perp}$.

В случае индицирования кристалла неортогональной сингонии центр проводимых окружностей смещен по отношению к начальному узлу обратной решетки на величину L, рассчитываемую из геометрических условий расположения узлов обратной решетки (рис. 9.113).

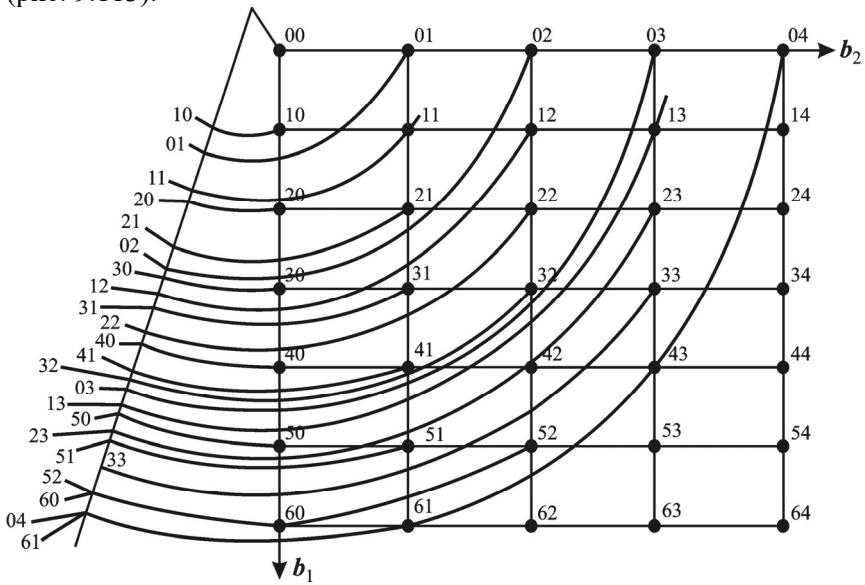


Рис. 9.113. Графическое индицирование *n*-й слоевой линии

Основным недостатком метода вращения является то, что для однозначного индицирования в большинстве случаев приходится пользоваться методом качания. Полученные рентгенограммы трудно проявить в совершенно одинаковых условиях, что затрудняет приведение интенсивностей отражений к одному масштабу. Значительно более удобны в этом отношении рентгенограммы, снятые по разновидности метода вращения – методу развертки слоевой линии.

Метод развертки слоевой линии. В методе развертки слоевой линии фотопленка движется поступательно или вращательно, причем смещение пленки пропорционально углу поворота кристалла.

Благодаря такому устройству по рентгенограмме можно определить ориентацию кристалла в момент отражения. По этой причине камеры, применяемые в методе развертки слоевой линии, называют *рентгенгониометрами*. Рентгенгониометры могут иметь цилиндрическую или плоскую пленки.

Рентгенгониометр с цилиндрической пленкой. Схема рентгеновского гониометра с цилиндрической пленкой (*рентгенгониометр Вейсенберга*) приведена на рис. 9.114.

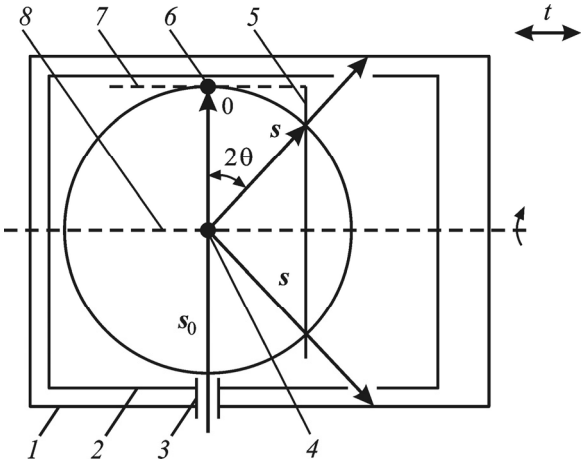


Рис. 9.114. Схема рентгеновского гониометра с цилиндрической пленкой: *1* – цилиндрическая фотопленка; *2* – цилиндрическая ширма с кольцевым вырезом; *3* – диафрагма; *4* – кристалл; *5* – *n*-я плоскость обратной решетки; *6* – нулевой узел обратной решетки; *7* – ось вращения обратной решетки; *8* – ось вращения кристалла

В этой камере кристалл *4* устанавливается в гониометрической головке и вращается вокруг оси *8*, совпадающей с осью цилиндрической кассеты с пленкой.

Ширма *2* с кольцевым вырезом позволяет выделить из всей интерференционной картины только один интерференционный конус, благодаря чему на фотопленке *1* регистрируется только одна слоевая линия. Первичный луч попадает на кристалл *4* через диафрагму *3*. Во время съемки кристалл колеблется в заданном угловом интервале вокруг оси *8*, а кассета с фотопленкой совершает возвратно-поступательные перемещения *t*, пропорциональные углу поворота кристалла, параллельно оси вращения кристалла.

В описанном гониометре при неподвижной фотопленке и вращающемся кристалле регистрируется только одна слоевая линия, дифракционные максимумы которой располагаются на прямой. Если при вращении кристалла одновременно с постоянной скоростью перемещается фотопленка, то дифракционные пятна располагаются на сложных кривых, являющихся искаженной проекцией сетки обратной решетки.

Для индицирования рентгенограмм строят специальные координатные сетки для каждого кристалла, для каждой слоевой линии и для определенной длины волны рентгеновского излучения.

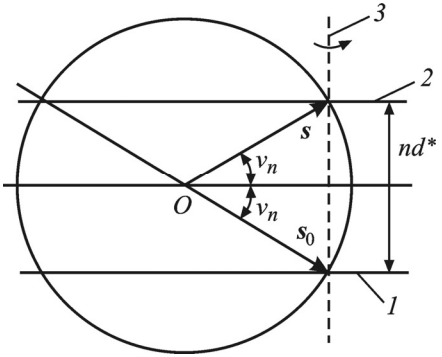


Рис. 9.115. Схема эквинаклонной съемки

Более удобными являются рентгенограммы, полученные по так называемому *эквинаклонному* методу (рис. 9.115).

В этом случае первичный луч не перпендикулярен к оси вращения *3*, а составляет с ней угол ν_n, определяемый по формуле

$$\sin\nu_n = \frac{nd^*\lambda}{2} = \frac{n\lambda}{2I}. \quad (9.215)$$

Теперь первичный луч совпадает с одной из образующих интерференционного конуса, а центр сферы распространения *O* делит пополам расстояние между нулевой (*1*) и *n*-й плоскостью (*2*) обратной решетки. При эквинаклонной съемке отсутствует «слепая» область вокруг оси вращения для *n*-й слоевой линии, т.е. эффективная область представляет собой не кольцо, а круг радиусом $(1/\lambda)\sin\nu_n$. Вторым важным преимуществом эквинаклонной съемки является то, что сетка для индицирования нулевой слоевой линии пригодна для расшифровки рентгенограмм всех остальных слоевых линий.

Рентгенгониометр с плоской пленкой. Рентгенгониометр этого типа носит название *камеры для фотографирования обратной решетки* (КФОР). Как следует из названия, эта камера позволяет получать рентгенограммы, являющиеся неискаженной проекцией обратной решетки.

Пучок рентгеновских лучей $\boldsymbol{s}_0$ падает на кристалл *A* под углом 90° – μ к его оси вращения. Изменяя этот угол, меняют раствор интерференционных конусов. Кольцевая ширма *3* позволяет вырезать интерференционный конус, определяемый углом ν_n. Дифракционная картина регистрируется на фотопленке *4*, перпендикулярной оси вращения кристалла. Рентгенограмму получают при синхронном вращении кристалла вокруг оси *7* и пленки вокруг параллельной оси *5*. Дифракционная картина является увеличенным неискаженным изображением узлов обратной решетки, принадлежащих *n*-й плоскости (рис. 9.116).

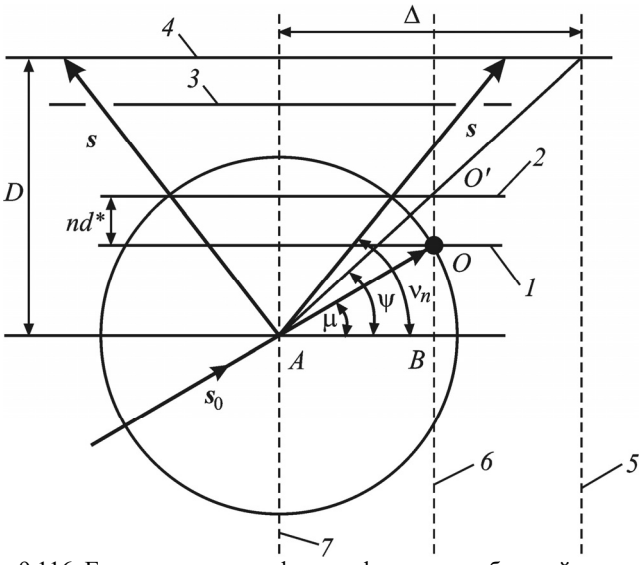


Рис. 9.116. Геометрия метода фотографирования обратной решетки:
1 – нулевая плоскость обратной решетки; *2* – *n*-я плоскость обратной решетки;
3 – кольцевая ширма; *4* – фотопленка; *5*, *6*, *7* – оси вращения фотопленки, обратной решетки и кристалла соответственно

Установочные данные (угол ν_n и расстояние оси вращения пленки от оси вращения кристалла Δ) зависят от одной величины nd^* – расстояния от исследуемой *n*-й плоскости обратной решетки до нулевой. Как видно из рис. 9.116, $O'B = O'O + OB$, т.е.

$$\sin\nu_n = \sin\mu + nd^*\lambda = \sin\mu + \frac{n\lambda}{I} \qquad (9.216)$$

и $$\Delta = D\,\mathrm{ctg}\,\psi = D\frac{\cos\mu}{\sin\nu_n}, \qquad (9.217)$$

так как $\mathrm{ctg}\,\psi = AB/O'B$ и $AB = \cos\mu/\lambda$, $O'B = \sin\nu_n/\lambda$.

Масштаб увеличения проекции обратной решетки определяется из соотношения

$$K = \frac{L'M'}{LM} = \frac{D\mathrm{ctg}\,\nu_n}{(1/\lambda)\cos\nu_n} = \frac{D\lambda}{\sin\nu_n}. \qquad (9.218)$$

Индицирование рентгенограммы заключается в установлении на сетке направлений, соответствующих двум наиболее характерным узловым прямым. Начинать индицирование надо не с нулевой слоевой линии, а с любой *n*-й, так как погасания на рентгенограмме нулевой сетки могут привести к ошибочному суждению о направлениях, имеющих наименьшие трансляции.

Рентгенограмма, полученная в камере КФОР при вращении кристалла вокруг определенной оси, позволяет определить периоды решетки вдоль двух остальных осей, а также угол между этими осями.

Прецессионная камера относится к числу рентгеновских гониометров с плоской пленкой, дающих неискаженную проекцию обратной решетки (рис. 9.117).

Первичный луч $\boldsymbol{s}_0$ направлен по линии *SO*, где *O* – нулевой узел обратной решетки. Кристалл ориентируется так, чтобы одна из главных осей составляла угол ψ_0 (1–30°) с $\boldsymbol{s}_0$. Эта ось прецессирует вокруг линии *SO* во время экспозиции. На рис. 9.117, *а* кругом *OQ* показано мгновенное сечение сферы Эвальда нулевой плоскостью обратной решетки. Этот круг проектируется на фотопленку кругом *O′Q′* (рис. 9.117, *б*). Перед проектирующим конусом ставится кольцевая ширма, пропускающая только этот конус. При прецессии оси кристалла относительно оси *SO* фотопленка синхронно прецессирует, сохраняя параллельность исследуемой плоскости обратной решетки. На рентгенограмме получается неискаженная проекция плоскости обратной решетки, сходная с получаемой в камере КФОР.

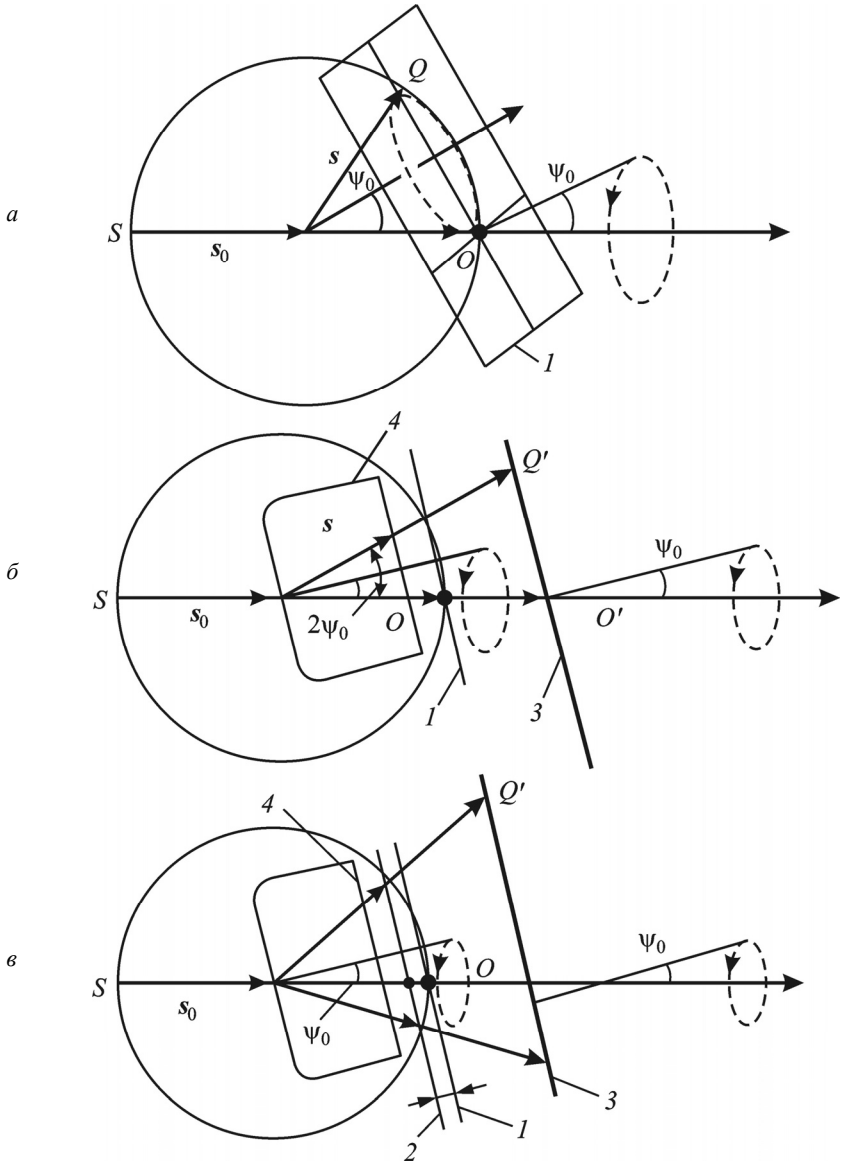


Рис. 9.117. Схема прецессионной камеры: прецессионное движение (*а*), расположение кристалла, ширмы и кассеты при съемке нулевой (*б*) и *n*-й слоевой линии (*в*): *1* – нулевая плоскость обратной решетки; *2* – *n*-я плоскость обратной решетки; *3* – фотопленка; *4* – ширма; ψ_0 – угол прецессии

Прецессионная камера дополняет рентгеновские гониометры Вейсенберга и КФОР. В то время как в последних двух камерах регистрируются плоскости обратной решетки, перпендикулярные к оси вращения кристалла, в прецессионной камере регистрируются плоскости обратной решетки, перпендикулярные к двум другим осям. В результате с одной установки кристалла получают трехмерный набор интенсивностей дифракционных максимумов.

Рентгеновские дифрактометры для монокристаллов. В рентгеноструктурном анализе в настоящее время в основном используются рентгеновские дифрактометры, позволяющие с более высокой точностью, чем при фотографической регистрации, получать данные об интенсивностях дифракционных максимумов. Для дифрактометров характерна высокая степень автоматизации дифракционного эксперимента. Существует ряд типов рентгеновских дифрактометров. Чаще всего в монокристальной дифрактометрии используются *дифрактометры с экваториальной геометрией*, в которых дифракционная плоскость, содержащая падающий и дифрагированный лучи, фиксирована в пространстве, а детектор поворачивается только вокруг одной оси. При интерпретации в обратном пространстве это означает измерение всех брэгговских отражений в одной и той же плоскости экваториального сечения.

Трехкружные дифрактометры. Простейшим вариантом монокристального дифрактометра с экваториальной геометрией является трехкружный дифрактометр, принцип действия которого изображен в обратном пространстве на рис. 9.118.

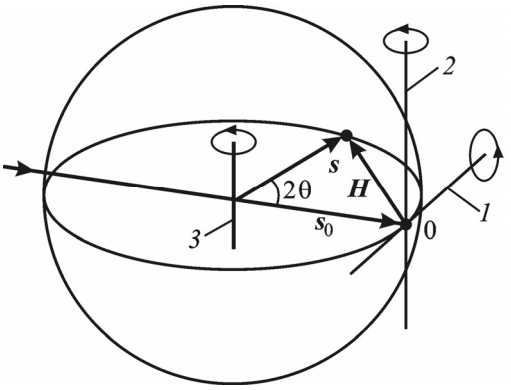


Рис. 9.118. Схема трехкружного дифрактометра с экваториальной геометрией

Монокристалл поворачивается вокруг двух взаимно перпендикулярных осей 1 и 2, одна из которых (ось 2) перпендикулярна дифракционной плоскости. Детектор

перемещается по окружности вокруг оси 3, перпендикулярной дифракционной плоскости и проходящей через центр исследуемого образца. В реальном пространстве оси 2 и 3 коллинеарны и совпадают с осью гониометра. Двух осей поворота кристалла достаточно, чтобы вывести любой узел обратной решетки в экваториальную плоскость. Чтобы измерить интенсивность отражения, соответствующую этому узлу, надо повернуть детектор из нулевого положения на угол 2θ.

Четырехкружные дифрактометры. Для решения ряда задач, связанных например, с анизотропией свойств кристалла, желательно иметь дополнительные вращательные степени свободы кристалла. В четырехкружном дифрактометре имеется возможность наклона оси φ на углы χ относительно плоскости экватора (рис. 9.119).

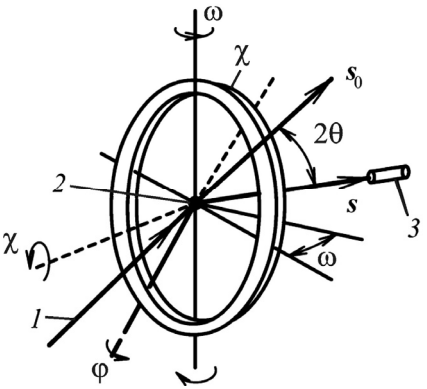


Рис. 9.119. Схема четырехкружного дифрактометра: 1 – первичный луч; 2 – кристалл; 3 – детектор

Технически идея *классического* экваториального четырехкружного дифрактометра реализуется с помощью гониометра, имеющего *эйлеровское кольцо* χ, в центре которого располагается исследуемый образец, жестко связанный с осью φ, которая вращается на 360°. Блок, обеспечивающий φ-вращение, монтируется на кольце χ и с помощью специального механизма перемещается в пределах ±180° по кругу χ, обеспечивая нужный наклон оси φ относительно горизонтальной (экваториальной) плоскости.

Центр образца располагается в центре круга χ. Внешний цилиндр кольца χ закреплен на валу оси ω и поворачивается вместе с ним относительно вертикальной оси. Все три оси ω, φ, χ геометрически пересекаются в одной точке, совпадающей с центром образца. Установленное на оси ω кольцо χ вместе с осью φ полностью воспроизводят эйлеровскую систему координат. Детектор рентге-

новских лучей устанавливается на кронштейне, имеющем ось вращения θ, геометрически совпадающую с осью ω. Повороты вокруг всех осей независимы друг от друга и каждая ось имеет свой механизм поворота и свой датчик углов. Измерение углов в рентгеновской дифрактометрии требует точности не хуже 0,01°.

Четырехкружный каппа-дифрактометр. При исследовании кристаллов в специальных условиях, например, при высоких и низких температурах, кольцо χ оказывается механической помехой. Для обеспечения свободного доступа к образцу разработан специальный каппа-гониометр, в котором повороты осуществляются вокруг осей ω, φ и κ, причем ось каппа составляет угол 50° с вертикальной осью ω (рис. 9.120).

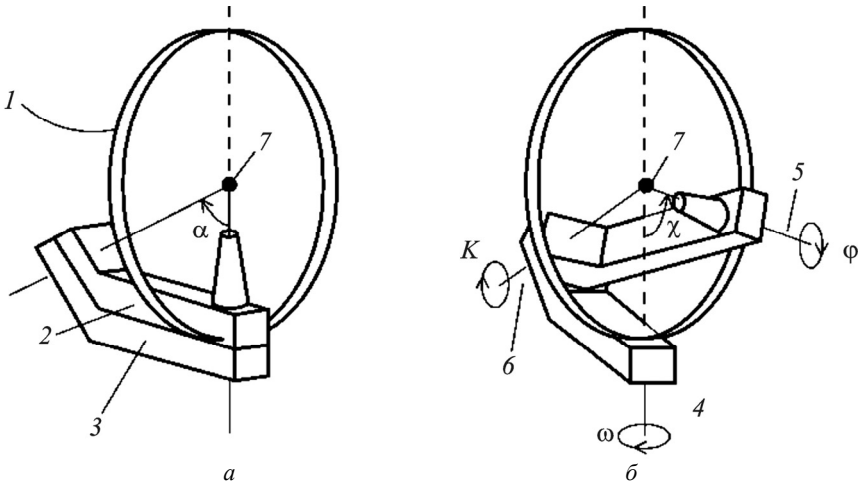


Рис. 9.120. Схема каппа-гониометра:

а – исходное положение; *б* – после поворота; *1* – воображаемый круг χ; *2* – блок κ; *3* – блок ω; *4* – ось ω; *5* ось φ; *6* – ось κ; *7* – образец

Все ориентировки кристалла, определенные в координатах углов на каппе-гониометре, с помощью матрицы перехода можно однозначно выразить в эйлеровской системе координат, которая главным образом применяется в кристаллографии.

В некоторых случаях дифрактометрии монокристаллов приходится прибегать к еще более сложным способам ориентировки образца. В последнее время находят распространение шестикружные

гониометры, которые позволяют выполнять съемку не только в экваториальной геометрии, но и в геометрии наклонного дифрактометра, а также поворачивать дифракционную плоскость вокруг оси первичного пучка, ориентируя ее различным образом к направлению поляризации падающего излучения. Это оказывается очень полезным для экспериментального определения фаз структурных амплитуд с использованием эффекта аномального рассеяния.

В рентгеноструктурном анализе на синхротронном излучении очень часто измерения осуществляются двухкоординатными детекторами. На рис. 9.121 показана схема монокристального дифрактометра на синхротронном излучении с двумерным координатным детектором, где формирование пучка параллельных рентгеновских лучей проводится с помощью монохроматора, обеспечивающего возможность фокусировки лучей в двух плоскостях.

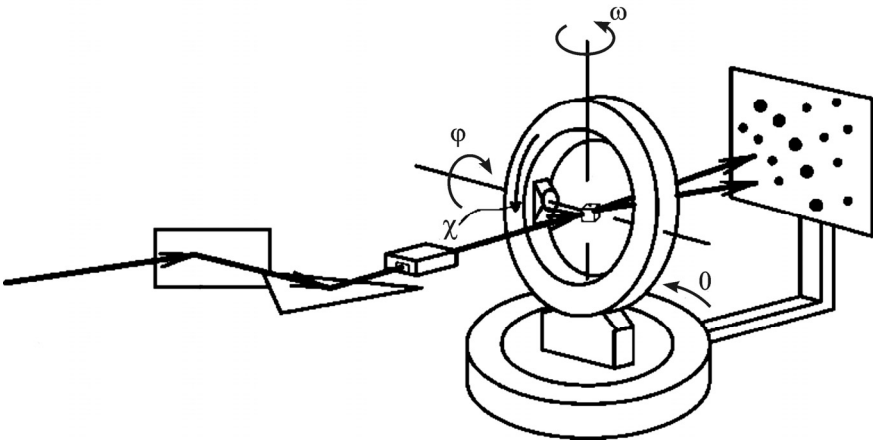


Рис. 9.121. Схема монокристального дифрактометра на синхротронном излучении с двумерным детектором

Метод дифрактометрии монокристаллов с регистрацией трехмерного набора дифракционных данных двумерным координатным детектором является современным воспроизведением известного метода вращения монокристалла с фотографической регистрацией дифракционной картины на плоскую пленку.

9.5.3. Этапы расшифровки атомной структуры

До начала рентгенографического исследования необходимо получить данные о химическом составе и плотности изучаемых кристаллов.

Рассмотрим кратко последовательность определения атомной структуры вещества.

Метод Лауэ используют для отбора подходящих для исследования кристаллов, их ориентации по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей, для определения сингонии и лауэвского класса, для нахождения углов между кристаллографическими осями.

Методом вращения вычисляют периоды решетки кристалла, которые вместе с определенными методом Лауэ углами позволяют найти объем элементарной ячейки. Используя данные о плотности, химическом составе и объеме элементарной ячейки, находят число атомов (или формульных единиц) в последней.

Методом рентгеновского гониометра (с плоской или цилиндрической пленкой) получают серию рентгенограмм, позволяющих зарегистрировать наиболее полный набор дифракционных отражений. Для последней цели рекомендуется использовать коротковолновое (молибденовое) излучение.

Проводят индицирование рентгенограмм, полученных в рентгеновском гониометре, и измерение интегральных интенсивностей дифракционных пятен.

В настоящее время практически все исследования проходят на автоматических дифрактометрах для монокристаллов. Метод Лауэ используют здесь только для определения качества кристаллов. Исследуемый кристалл устанавливают на гониометрической головке дифрактометра в произвольной ориентации, затем проводят поиск отражений в заданном интервале углов ω, χ, φ, 2θ и отбирают 15–20 наиболее сильных (опорных) отражений, для которых рассчитывают координаты векторов обратной решетки $\boldsymbol{H}$. Из этих векторов и их разностей выбирают тройку наименьших векторов $\boldsymbol{H}$, на которых образуется пробная ячейка. После перехода в прямое пространство проводят компьютерное индицирование дифракционных отражений, уточнение сингонии и параметров элементарной ячейки. Затем проводят полный обзор обратного пространства и полу-

чают трехмерный набор интенсивностей I_{HKL}, который пересчитывают в значения структурных множителей F^2_{HKL}.

Определение симметрии кристалла. Наличие элементов симметрии кристалла проявляется в *структурных погасаниях*, которые подразделяют на три группы:

- *интегральные*, связанные с типом решетки Бравэ;

- *зональные*, определяемые наличием плоскостей скользящего отражения;

- *сериальные*, вызванные наличием винтовых осей.

Рассмотрим интегральные погасания на примере *C*-центрированной решетки Бравэ. В этом случае каждому атому с координатами (x, y, z) соответствует атом с координатами (x + 1/2, y + 1/2, z). Тогда структурная амплитуда (9.129) имеет вид

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{n/2} f_j \left\{ \mathrm{e}^{-2\pi i(Hx_j+Ky_j+Lz_j)} + \mathrm{e}^{-2\pi i[H(x_j+1/2)+K(y_j+1/2)+Lz_j]} \right\} =$$

$$= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \left\{ \mathrm{e}^{-2\pi i(Hx_j+Ky_j+Lz_j)} \right\} \left\{ 1 + \mathrm{e}^{-\pi i(H+K)} \right\}. \qquad (9.219)$$

Отсюда следует, что $F_{HKL} = 0$ при $H + K = 2n + 1$.

В табл. 9.13. приведены условия существования интерференционных максимумов для кристаллов различных сингоний.

Таблица 9.13

Таблица интегральных погасаний

Тип решетки Бравэ	Условие существования Интерференционного максимума	Сингония
A	$K + L = 2n$	Моноклинная, ромбическая
B	$H + L = 2n$	Ромбическая
C	$H + K = 2n$	Моноклинная, Ромбическая
I	$H + K + L = 2n$	Ромбическая, тетрагональная, кубическая
F	Одновременно $H + K = 2n$, $H + L = 2n$, $K + L = 2n$	Ромбическая, кубическая
R(в гексагональных осях)	$H + K + L = 3n$	Ромбоэдрическая
P	Погасаний нет	Все сингонии

Рассмотрим зональные погасания на примере плоскости скользящего отражения, перпендикулярной к оси $\boldsymbol{a}_2$ со сдвигом $\boldsymbol{a}_3/2$. Теперь каждому атому с координатами (x, y, z) соответствует атом с координатами (x, $-y$, $z + 1/2$). Поэтому

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{n/2} f_j \left\{ \mathrm{e}^{-2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} + \mathrm{e}^{-2\pi i[Hx_j - Ky_j + L(z_j + 1/2)} \right\} =$$

$$= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \mathrm{e}^{-2\pi i(Hx_j + Lz_j)} \left\{ \mathrm{e}^{-2\pi iKy_j} + \mathrm{e}^{-2\pi iK(1-y_j)} \mathrm{e}^{-\pi iL} \right\}. \quad (9.220)$$

Для отражений $H0L$ имеем

$$F_{H0L} = \sum_{j=1}^{n/2} f_j \mathrm{e}^{-2\pi i(Hx_j + Lz_j)} \{1 + \mathrm{e}^{-\pi iL}\} \quad (9.221)$$

и $F_{H0L} = 0$, если $L = 2n + 1$, т.е. имеют место погасания для нечетных рефлексов узлов обратной решетки, расположенных в плоскости ($H0L$), перпендикулярной к оси $\boldsymbol{a}_2$.

Сериальные (осевые) погасания рассмотрим на примере оси 2_1, направленной вдоль оси $\boldsymbol{a}_2$. В этом случае каждому атому с координатами (x, y, z) соответствует атом с координатами ($-x$, $y + 1/2$, $-z$). Поэтому структурная амплитуда

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^{n/2} f_j \left\{ \mathrm{e}^{-2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} + \mathrm{e}^{-2\pi i[-Hx_j + K(y_j + 1/2) - Lz_j]} \right\} =$$

$$= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \mathrm{e}^{-2\pi iKy_j} \left\{ \mathrm{e}^{-2\pi i(Hx_j + Lz_j)} + \mathrm{e}^{2\pi i(Hx_j + Lz_j)} \mathrm{e}^{-\pi iK} \right\}. \quad (9.222)$$

Для отражений типа $0K0$ имеем

$$F_{0K0} = \sum_{j=1}^{n/2} f_j \mathrm{e}^{-2\pi iKy_j} \left\{ 1 + \mathrm{e}^{-\pi iK} \right\} \quad (9.223)$$

и $F_{0K0} = 0$, если $K = 2n + 1$.

Наличие винтовой оси проявляется в обратной решетке погасаниями рефлексов на соответствующей координатной оси обратной решетки. Если имеется винтовая ось 3_1, то присутствуют рефлексы $00L$ только с $L = 3n$, а рефлексы с $L \neq 3n$ погасли.

Таким образом, если точечная группа кристалла выражается в симметрии обратной решетки, то решетки Бравэ и элементы сим-

метрии с трансляционной компонентой проявляются в дифракционной картине погасаниями.

Анализ систематических погасаний позволяет определить *рентгеновскую группу кристалла*. Всего существует 120 рентгеновских групп, отличающихся по лауэвскому классу и совокупности погасаний, по ним распределены 230 пространственных федоровских групп. Таблицы погасаний и соответствующих им пространственных групп приведены в Интернациональных таблицах и многих других изданиях [16, 47, 48].

Рентгеновская группа дает информацию о расположении элементов симметрии в пространстве кристалла, что используется при *анализе структуры кристалла*.

Дифракционные данные содержат еще один вид информации о симметрии кристаллов, заключенный в совокупности величин структурных факторов. В выражение для структурной амплитуды (9.129) входят как координаты атомов ячейки, так и атомные амплитуды рассеяния f_{jT}, систематически уменьшающиеся с увеличением $\sin\theta/\lambda$ и учитывающие тепловые колебания атома. Чтобы получить величины, зависящие только от расположения атомов, вводят так называемые *единичные* структурные амплитуды $\widehat{F}_{HKL}$:

$$\widehat{F}_{HKL} = \frac{F_{HKL}}{\sum_{j=1}^{N} f_{jT}} = \sum_{j=1}^{N} n_j \mathrm{e}^{-2\pi i(Hx_j+Ky_j+Lz_j)}, \quad n_j = \frac{f_{jT}}{\sum_{j=1}^{N} f_{jT}}. \quad (9.224)$$

Здесь n_j – постоянные числа, если все атомы в ячейке одного сорта, и практически постоянные числа, если атомы разного сорта, так как можно считать, что f_{jT}-кривые для разных атомов подобны друг другу.

Все $\left|\widehat{F}_{HKL}\right|$ заключены в пределах значений $0 \le \left|\widehat{F}_{HKL}\right| \le 1$, и согласно формуле (9.224) среднее значение квадрата $\left|\widehat{F}_{HKL}\right|^2 = \sum n_j^2$. Симметрия скажется на характере функции, описывающей статистическое распределение $\left|\widehat{F}_{HKL}\right|$ между этими значениями. Действительно, если в ячейке нет никакой симметрии, то F_{HKL} распределены на комплексной плоскости, если есть центр симметрии, то F_{HKL} распределены уже на действительной оси. Различие это ска-

зывается на виде интегральной функции распределения $N(\xi)$, $\xi = \left|\widehat{F}\right| / \sqrt{\left|\widehat{F}^2\right|}$ для кристаллов с центром симметрии и без него.

Таким же способом устанавливают наличие оси *2* (или 2_1), действие которой в проекции аналогично действию центра симметрии.

Метод проб и ошибок. Найденная из анализа погасаний дифракционных максимумов рентгеновская группа позволяет провести геометрический анализ возможного расположения атомов в элементарной ячейке. Каждому атому приписывают определенный радиус *R*. Закрытые элементы симметрии накладывают ограничения на расположение атомов по отношению к ним: атом может находиться или на самом элементе симметрии, или не ближе, чем на расстоянии *R*. Таким образом, около поворотной оси симметрии находится цилиндрическая запретная область радиусом *R*, около центра инверсии – шаровая, а около плоскости симметрии – слой толщиной 2*R*.

Для некоторой модели структуры, построенной с учетом симметрии, химической формулы и кристаллохимических данных по координатам атомов $\boldsymbol{r}_j$ рассчитывают структурные амплитуды F_{HKL} (9.129):

$$F_{\text{выч}} = \sum_{j=1}^{n} f_j \mathrm{e}^{-2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}. \qquad (9.225)$$

Если структура приблизительно определена, то

$$\left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{выч}} \cong \left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{эксп}}. \qquad (9.226)$$

Существенное расхождение между $\left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{выч}}$ и $\left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{эксп}}$ показывает, что модель ошибочна, и тогда пробуют другие варианты расположения атомов. По мере приближения к истинному решению наилучшее сближение $\left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{выч}}$ и $\left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{эксп}}$ получают, используя небольшие смещения атомов.

Методом проб и ошибок определяли структуры, как правило, центросимметричные и с небольшим числом атомов. В настоящее время метод проб и ошибок почти не применяется, однако основная его идея – сравнение и сближение рассчитанных $\left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{выч}}$ с экс-

периментальными $\left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{эксп}}$ (9.226) – как критерий правильности структуры, и метод ее уточнения продолжает широко использоваться. Количественной мерой такого сближения служит *фактор расходимости*

$$R = \frac{\sum\limits_{\boldsymbol{H}} \left| \left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{эксп}} - \left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{выч}} \right|}{\sum\limits_{\boldsymbol{H}} \left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{эксп}}}. \qquad (9.227)$$

Если структура в общих чертах определена верно, т.е., как говорят, найдена предварительная модель, то *R*-фактор имеет величину 20–25 %. Тогда по формуле (9.225) рассчитывают $F_{\boldsymbol{H}_{\text{выч}}}$ и, взяв из этого расчета фазы $\alpha_{\boldsymbol{H}}$ и снабдив ими $\left|F_{\boldsymbol{H}}\right|_{\text{эксп}}$, проводят синтез Фурье.

Синтез Фурье. Как известно, амплитуда рассеяния $F(\boldsymbol{S})$ связана преобразованием Фурье с электронной плотностью $\rho(\boldsymbol{r})$, которое обладает свойством обратимости, т.е., зная функцию $F(\boldsymbol{S})$, можно с помощью обратного преобразования Фурье вычислить $\rho(\boldsymbol{r})$. Если $\rho(\boldsymbol{r})$ – трехмерно-периодическая функция, то обратное преобразование Фурье есть ряд Фурье:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_{\text{яч}}} \sum_H \sum_K \sum_L F_{HKL} \mathrm{e}^{2\pi i\left(H\frac{x}{a}+K\frac{y}{b}+L\frac{z}{c}\right)}, \qquad (9.228)$$

$V_{\text{яч}}$ – объем элементарной ячейки.

Таким образом, зная F_{HKL}, т.е. их модули и фазы α_{HKL}, можно построить распределение электронной плотности $\rho(\boldsymbol{r})$, что и является решением структурной задачи, поскольку пики $\rho(\boldsymbol{r})$ дают расположение всех атомов ρ_j.

Синтез Фурье представляет собой суперпозицию отдельных гармоник – членов ряда (9.228):

$$\left|F_{HKL}\right| \cos 2\pi\left(H\frac{x}{a}+K\frac{y}{b}+L\frac{z}{c}+\alpha_{HKL}\right), \qquad (9.229)$$

каждая из которых является плоской пространственной волной плотности с длиной волны – d_{HKL}, нормалью $\boldsymbol{H}_{HKL}$ и величиной амплитуды $\left|F_{HKL}\right|$.

Из-за спада атомной амплитуды рассеяния с увеличением $\sin\theta/\lambda$ и тепловых колебаний существует предел дифракции с $d_{\min}$, который принимают за меру естественного разрешения дифракционного эксперимента. Для неорганических кристаллов $d_{\min}$ достигает 0,5 Å, для белков – 1,5–5 Å, так что в рентгенографии органических кристаллов и белков достаточно использовать излучение Cu (λ = = 1,54 Å), что позволяет охватывать сферой отражения рефлексы с $d_{\min}$ = 0,7 Å, а для неорганических кристаллов этого недостаточно, и используют излучение Mo (λ = 0,74 Å).

Модули структурных амплитуд $|F_{\boldsymbol{H}}|$, необходимые для построения ряда Фурье (9.228), определяются непосредственно из интенсивностей отражений $|F_{\boldsymbol{H}}| \sim \sqrt{I_{\boldsymbol{H}}}$. Однако, чтобы построить ряд Фурье, необходимо знать не только модули $|F_{\boldsymbol{H}}|$, но и фазы α_{HKL} отражений, которые в дифракционном эксперименте оказываются потерянными. Это и есть *фазовая проблема* – основная проблема структурного анализа.

Все способы решения структур и определения фаз, используемые в структурном анализе, являются расчетными, экспериментальное определение фаз отраженных пучков – проблема чрезвычайно трудная. Возможно решение в отдельных специальных случаях динамического рассеяния электронов и рентгеновских лучей. Непосредственное измерение фаз можно в принципе осуществить, применяя мессбауэровские источники когерентных рентгеновских квантов. Другая, пока не осуществленная возможность – создание когерентного источника рентгеновских лучей.

Полученный в ходе дифракционного эксперимента трехмерный набор значений F^2_{HKL} используют для построения функции Паттерсона $P(\boldsymbol{u}) = \rho(\boldsymbol{r}) \otimes \rho(-\boldsymbol{r})$ (9.86), поскольку $P(\boldsymbol{u})$ и F^2_{HKL} связаны преобразованием Фурье. Функция $P(\boldsymbol{u})$ имеет максимумы в точках, где вектор $\boldsymbol{r}$ является каким-либо межатомным расстоянием, причем, если $\rho(\boldsymbol{r})$ содержит n атомов, то $P(\boldsymbol{u})$ имеет n^2 максимумов.

В настоящее время разработан ряд методов и алгоритмов расчета структур с использованием функции Паттерсона.

9.5.4. Метод широко расходящегося пучка

Метод широко расходящегося пучка рентгеновских лучей – метод Косселя – состоит в съемке неподвижного монокристалла в расходящемся пучке монохроматических лучей.

Схемы съемки. Различают две разновидности этого метода (рис. 9.122).

В первом случае пучок быстрых электронов фокусируется на малом участке поверхности исследуемого монокристалла. В этом случае характеристическое излучение возникает в веществе кристалла, играющего роль анода рентгеновской трубки. Регистрируемые на фотопленке дифракционные линии называют *косселевскими линиями* по имени автора В. Косселя, предложившего данный метод.

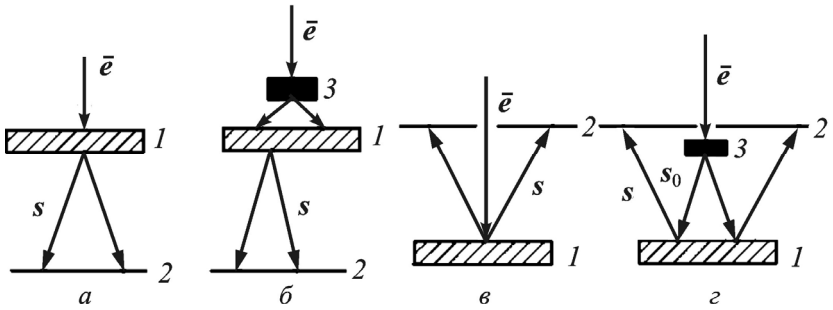


Рис. 9.122. Схемы съемки в широкорасходящемся пучке:
а, *в* – источник на поверхности, *б*, *г* – источник вынесен; *1* – образец, *2* – пленка, *3* – вынесенный источник

Во втором случае пучок электронов фокусируется на металлической фольге, расположенной вблизи кристалла, и точечным источником широко расходящегося рентгеновского излучения является облучаемый электронами участок фольги. Дифракционные линии, регистрируемые фотопленкой при этом способе съемке, называют *псевдокосселевскими*.

Возникновение дифракционнонной картины в методе широко расходящегося пучка поясняет рис. 9.123.

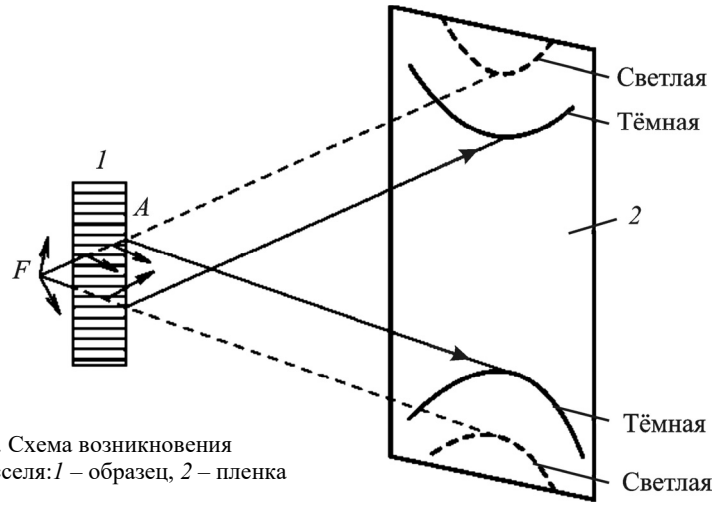


Рис. 9.123. Схема возникновения линий Косселя: *1* – образец, *2* – пленка

Источник монохроматического излучения *F*, расположенный рядом с кристаллом или на его поверхности, освещает плоскость (*hkl*) под всеми возможными углами (угол расходимости $\approx \pi$). Лучи, падающие на эту плоскость под брэгговским углом θ, являются образующими конуса с раствором $\pi - 2\theta$ и образуют темные интерференционные линии Косселя, имеющие форму конического сечения. Вследствие отражения от плоскости (*hkl*) из общего расходящегося пучка удаляется часть интенсивности, в результате чего на рентгенограмме появляется светлая (экстинкционная) линия. Темные линии имеют почти ту же ширину, что и светлые, так как из-за поглощения отраженных лучей в объеме кристалла в их образовании участвуют лишь поверхностные слои.

Съемка дифракционной картины в методе расходящегося пучка может быть как передней – на просвет – (образец расположен перед пленкой), так и обратной – на отражение – (пленка с отверстием для пучка электронов расположена перед образцом). В случае передней пленки регистрируются как темные, так и светлые линии, а при обратной съемке регистрируются только темные линии. Возможна регистрация косселевских и псевдокосселевских линий на фотопленку, расположенную сбоку от пучка электронов.

При передней съемке для получения контрастной картины кристалл должен иметь оптимальную толщину *t*, определяемую соот-

ношением $t = 1/\mu$, где μ – линейный коэффициент поглощения для *K*-серии характеристического излучения.

Интерпретация интерференционного уравнения в методе Косселя. Рассмотрим геометрию дифракционной картины с помощью построения Эвальда (рис. 9.124).

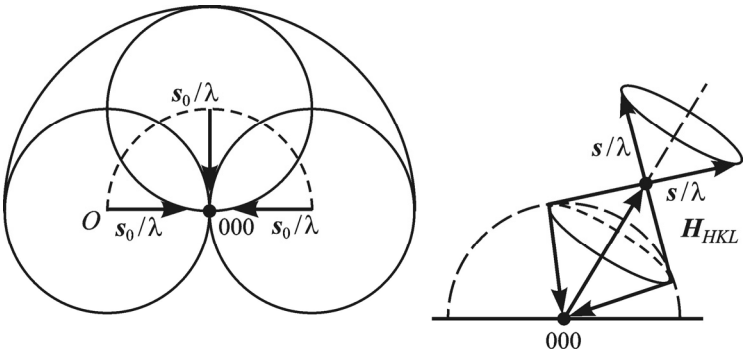


Рис. 9.124. Построение Эвальда для метода широкорасходящегося пучка:
а – источник на поверхности монокристалла;
б – схема формирования дифракционного конуса

Пусть источник рентгеновских лучей находится на поверхности кристалла, тогда область изменения направления первичного пучка $\boldsymbol{s}_0$ равна 180° (левое полупространство, рис 9.124, *а*). Если (000) – нулевой узел обратной решетки, то центры сфер Эвальда, соответствующих всем возможным направлениям распространения первичного пучка, лежат на полусфере радиуса $1/\lambda$ с центром в точке (000). След сечения этой полусферы плоскостью чертежа показан пунктирной линией. Условия дифракции выполняются для узлов обратной решетки, которые находятся в пространстве, ограниченном сверху полусферой радиуса $2/\lambda$, а снизу – поверхностью, полученной от вращения полуокружности радиуса $1/\lambda$ с центром в точке *O* вокруг нормали к границе полупространства, проведенной в точке (000).

Рассмотрим дифрагированные лучи, соответствующие узлу обратной решетки *HKL* (рис. 9.124, *б*). Центры сфер Эвальда, определяющих направление дифрагированных лучей, лежат на окружности, полученной при пересечении полусферы радиуса $1/\lambda$ плоскостью, проведенной перпендикулярно вектору $\boldsymbol{H}_{HKL}$ через его сере-

дину. Дифрагированные лучи образуют конус с вершиной в узле *HKL* и с углом полураствора $\pi/2 - \theta$.

Таким образом, дифракционная картина в случае расходящегося пучка представляет собой систему конусов, каждый из которых соответствует определенным индексам интерференции; оси конусов совпадают с нормалями к отражающим плоскостям, а углы полураствора равны $\pi/2 - \theta$. Эти конусы называют конусами Косселя, а сечения конусов плоской пленкой – линиями Косселя. В общем случае линии Косселя – кривые четвертого порядка; если отражающая плоскость параллельна пленке, то линия Косселя – окружность. Отражения от плоскостей, образующих с плоскостью пленки небольшой угол, представляют псевдоэллипсы, которые с достаточной точностью аппроксимируются кривыми 2-го порядка.

Индицирование и расчет рентгенограммы. Дифракционная картина, получаемая методом Косселя, сложна для расшифровки; чаще всего анализируется небольшое число имеющихся на рентгенограмме отражений.

Для индицирования рентгенограммы строят стереографическую проекцию косселевских конусов. При построении проекции учитывают, что косселевские конусы, осями которых являются нормали к соответствующим плоскостям $\{hkl\}$, проектируются на сферу и, следовательно, на плоскость проекции малыми кругами. Поэтому на стандартной проекции, которая выбирается в соответствии с ориентацией кристалла, вокруг проекций соответствующих направлений проводят малые круги с раствором $\pi/2 - \theta_{hkl}$, где θ_{hkl} вычисляют из приближенных значений периода решетки кристалла. Сравнение центральной части проекции с рентгенограммой позволяет определить индексы линий.

Применения метода Косселя. Рентгенограммы, снятые по методу Косселя, применяют для определения периодов кристаллической решетки, оценки совершенства монокристаллов, определения ориентировки локальных участков образца (используя излучение, возбужденное в образце).

Период решетки находят по одной круговой линии Косселя. Для этого (рис. 9.125), зная t – расстояние от источника излучения до фотопленки и радиус круговой линии r, вычисляют $\mathrm{tg}\,(\pi/2 - \theta) = r/t$, а затем межплоскостное расстояние

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{\lambda}{2\sin[(\pi/2) - \operatorname{arctg}(r/t)]}. \quad (9.230)$$

Однако практически круговую линию получить на рентгенограмме трудно, поэтому период решетки a вычисляют из различных конфигураций пересечения косселевских или псевдокосселевских линий (рис. 9.126).

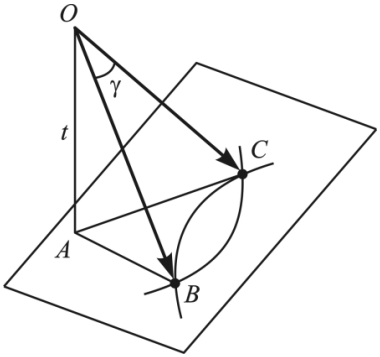


Рис. 9.125. К расчету косселеграммы

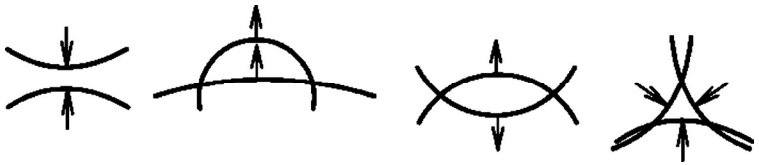


Рис. 9.126. Возможные конфигурации пересечения косселевских и псевдокосселевских линий

Так как каждой линии отвечает конус с половинным углом раствора $\pi/2 - \theta$, то при изменении периодов решетки изменяются брэгговские углы, в результате чего линии смещаются. Наиболее удобной для расчетов являются линзообразные конфигурации (рис. 9.126,*в*), в которой при изменении периода решетки линии смещаются в противоположных направлениях (стрелки указывают направление смещения при увеличении периода решетки).

В этом случае период решетки a вычисляют из линзообразной конфигурации по формуле

$$a = f \sec\gamma, \quad (9.231)$$

где $f = \frac{1}{2}(\lambda_1\sqrt{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} - \lambda_2\sqrt{H_2^2 + K_2^2 + L_2^2})\sin\beta$, β – угол между нормалями к отражающим плоскостям $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$, λ_1 и λ_2 – длины волн характеристического излучения.

Для определения угла γ существует несколько методов. Можно, например, использовать конфигурации, отвечающие пересечениям от различных линий *K*-серии (рис. 9.127).

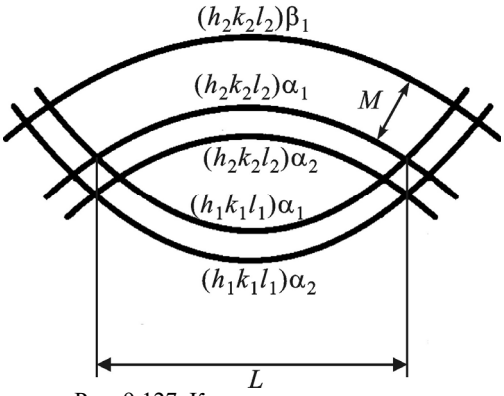


Рис. 9.127. К вычислению периода решетки по косселеграмме

Измерив расстояния L и M (последнее нечувствительно к изменению периода решетки), вычисляют угол γ из соотношения

$$L/M = \sin\gamma/\sin(\Delta\theta/2), \quad (9.232)$$

где $\Delta\theta$ – разность брэгговских углов для линий α_1 и β (вычисляется по известным длинам волн).

В том случае, когда косселевские линии не замкнуты, после их индицирования определяют период решетки кубических кристаллов, находя на рентгенограмме точку пересечения трех линий. Для кристаллов средних сингоний надо обнаружить два тройных пересечения, а для ромбической сингонии – три.

К. Лонсдейл по точке пересечения линий 220, 313 и 133 на CuK_α-излучении определила период решетки алмаза $a = 3{,}56691 \pm \pm 5 \cdot 10^{-5}$Å.

Кроме прецизионных определений периодов решетки, метод расходящихся пучков применяется для изучения структурных несовершенств в кристаллах. Линии Косселя не наблюдаются, если кристалл слишком совершенен или очень несовершенен, а также, если кристалл слишком толст или тонок для излучения данной длины волны. При совершенном строении кристалла первичная экстинкция ограничивает отражение несколькими плоскостями на стороне кристалла, ближайшей к источнику рентгеновского излучения, а угловой интервал отражения составляет несколько секунд. Так как используется источник излучения малых размеров, линии Косселя настолько тонки и слабы, что их практически не удается заметить на общем фоне рентгенограммы.

При несовершенном строении кристалла первичная экстинкция почти полностью отсутствует, но наблюдается вторичная экстинкция, в результате которой появляются светлые линии Косселя. При дальнейшем уменьшении степени совершенства кристалла эффект

вторичной экстинкции подавляется и на рентгенограмме присутствует только общий фон.

9.5.5. Метод порошков

Метод порошков (метод Дебая–Шерера) является основным методом исследования поликристаллических материалов и широко применяется на практике.

Основы метода. Для съемки используются образцы из поликристаллического вещества или порошка, состоящего из большого числа мелких ($< 10^{-2}$ мм) кристаллитов (зерен), имеющих произвольную ориентацию в пространстве. При освещении таких образцов монохроматическим или характеристическим рентгеновским излучением возникает интерференционная картина в виде системы коаксиальных конусов, осью которых является первичный пучок. Объяснение возникновения интерференционной картины с использованием обратной решетки дано в п. 9.4.6. Напомним, что при хаотической ориентировке кристаллитов обратная решетка представляет собой совокупность концентрических сфер с радиусами H_i, где H_i – длина векторов обратной решетки. Сфера распространения пересекает указанные выше сферы по окружностям, в результате чего возникают интерференционные конусы с углами раствора 4θ.

Число интерференционных конусов ограничено, так как сфера распространения пересечет только те сферы обратной решетки, радиусы которых $H_i < 2/\lambda$, что отвечает условию $d_i > 2/\lambda$. Уменьшая длину волны, т.е. увеличивая радиус сферы распространения, увеличивают число плоскостей, пересекаемых сферой обратной решетки, и, следовательно, интерференционных конусов.

Для регистрации интерференционной картины в методе порошков используют несколько способов расположения пленки по отношению к образцу и первичному пучку рентгеновских лучей: съемка на плоскую и цилиндрическую пленку. Регистрация проводится также с помощью детекторов на рентгеновских дифрактометрах.

Рассмотрим типы съемок при фотографическом методе регистрации интерференционной картины.

Плоская фотопленка. Используются два способа расположения фотопленки: *передняя* и *задняя* (*обратная*) *съемка*. При передней съемке образец располагается по отношению к направлению первичного пучка лучей перед фотопленкой. На фотопленке регистрируется ряд концентрических окружностей, которые соответствуют пересечению с плоскостью фотопленки интерференционных конусов с углом раствора $\theta < 30°$. Измерив диаметр колец, зарегистрированных на пленке, определяют угол θ для соответствующих интерференционных конусов из соотношения:

$$\operatorname{tg} 2\theta = 2r/(2D), \qquad (9.233)$$

где r – радиус интерференционного кольца, D – расстояние образца от фотопленки. Недостатком такого способа съемки является то, что на фотопленке регистрируется только небольшое число дифракционных колец. Поэтому переднюю съемку на плоскую пленку применяют в основном для исследования текстур, когда необходимо определить распределение интенсивности по полному дифракционному кольцу.

При задней съемке образец располагается по отношению к пучку рентгеновских лучей сзади пленки, в самой же пленке делается небольшое отверстие для входа рентгеновских лучей. На пленке регистрируются дифракционные максимумы, отвечающие углу $\theta > 60°$. Угол θ определяют из промера диаметра дифракционных колец из соотношения

$$\operatorname{tg} (190 - 2\theta) = 2r/(2D). \qquad (9.234)$$

Обратную съемку применяют при точных определениях периодов решетки и при измерении внутренних напряжений.

Цилиндрическая фотопленка. Ось цилиндра, по которому располагается фотопленка, перпендикулярна к первичному пучку (рис. 9.128).

При этом типе съемки дифракционные конусы, пересекаясь с фотопленкой, образуют кривые четвертого порядка. Частным случаем, такой кривой является прямая, которая отвечает углу отражения $\theta = 45°$. Угол θ вычисляется из результатов измерения расстояний между линиями $2l$, отвечающими одному и тому же интерференционному конусу, по соотношениям:

$$2l = 4\theta R; \quad \theta^{o} = (l/2R)\,(180^{o}/\pi), \qquad (9.235)$$

где R – радиус цилиндрической кассеты, по которой располагалась фотопленка.

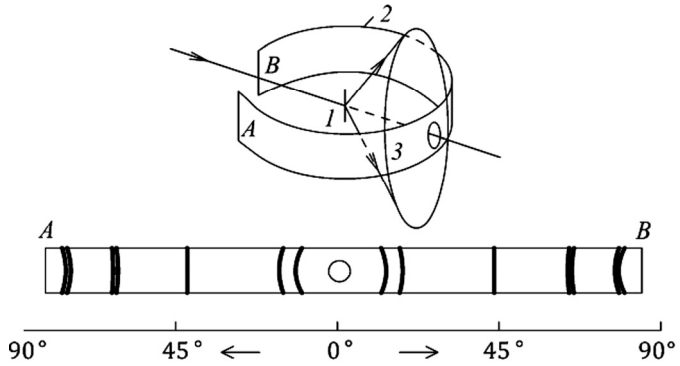


Рис. 9.128. Схема съемки на цилиндрическую пленку:
1 – образец, *2* – фотопленка, *3* – дифракционная линия

Фотопленка в цилиндрической камере располагается несколькими способами. На рис. 9.128 показан обычный (симметричный) способ зарядки пленки. В этом случае концы пленки располагают вблизи диафрагмы, через которую в камеру входит пучок первичных лучей. Для выхода этого пучка из камеры в пленке делают отверстие. Недостатком такого способа зарядки является то, что в процессе фотообработки пленка сокращается по длине, в результате чего при расчете рентгенограммы следует использовать не значение радиуса R, по которому располагалась пленка во время съемки, а $R_{эфф}$. Величину $R_{эфф}$ определяют путем съемки эталонного вещества с известными периодами решетки (например, NaCl). В этом случае проводят обратный расчет рентгенограммы; по известным периодам решетки определяют теоретически углы отражения $\theta_{расч}$, из значений которых в комбинации с промеренными на рентгенограмме расстояниями между симметричными линиями определяют величину $R_{эфф}$. Съемка с эталоном позволяет также установить неправильность геометрии кассеты камеры (ее эллиптичность), так как в этом случае по различным линиям получаются разные значения $R_{эфф}$.

Во многих случаях применяют другой способ зарядки фотопленки, который называют *асимметричным* (*по Страуманису*). При этом способе зарядки в фотопленке делают два отверстия (для

входа и выхода пучка первичных лучей), а концы пленки располагают под углом 90° по отношению к первичному пучку (рис. 9.129).

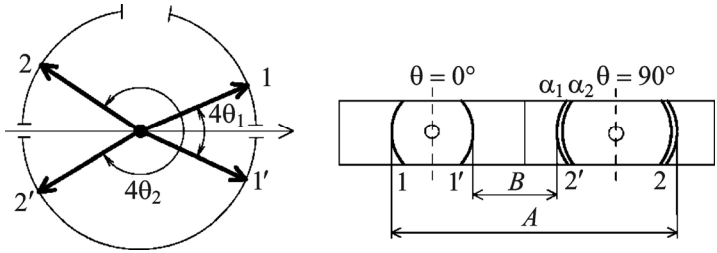


Рис. 9.129. Асимметричный метод зарядки (по Страуманису)

Передние линии, отвечающие небольшим углам θ, отличаются от задних (при больших углах θ) тем, что первые обычно значительно более узкие; кроме того, задние линии обычно расщепляются на дублеты K_{α_1, α_2}.

Асимметричная рентгенограмма позволяет определять $R_{эфф}$, не прибегая к съемке эталонного вещества. Для этого на рентгенограмме измеряют расстояние A и B между симметричными линиями (см. рис. 9.129). Эффективный радиус рентгенограмм $R_{эфф}$ определяют из соотношения

$$2\pi R_{эфф} = A + B. \qquad (9.236)$$

Асимметричный метод применяют только в том случае, если на рентгенограмме получаются четкие линии, отвечающие углам θ не меньше 50–60°.

Если на рентгенограмме отсутствуют линии при достаточно больших углах θ, то используют видоизмененный способ асимметричной съемки, располагая концы пленки под углом, несколько меньшим 90°, к первичному пучку. Для выхода и входа первичного луча в фотопленке также пробивают два отверстия.

Выбор излучения. При выборе излучения для исследования поликристаллического вещества надо учитывать ряд факторов. Используемое характеристическое излучение не должно вызывать вторичного характеристического излучения в образце, которое может привести к возникновению сильного фона на рентгенограмме, в результате чего на таком фоне слабые дифракционные линии ис-

чезают. Излучение подбирают по следующему правилу: $Z_{обр} \geq Z_{анод}$, где $Z_{обр}$ – атомный номер самого легкого элемента в образце, характеристическое излучение которого не поглощается в воздухе, достигает пленки и, будучи рассеянным, вызывает общее почернение. Так как длина волны характеристического спектра увеличивается с уменьшением Z, то растет и коэффициент поглощения этих лучей в воздухе $(\mu/\rho) \sim Z^3$. Поэтому при подборе излучения следует учитывать в составе образца только те элементы, атомный номер которых $Z > 20$, так как излучение элементов с $Z < 20$ поглощается в воздухе и не достигает пленки. Так, например, алюминий ($Z = 13$) при съемке на излучении меди ($Z = 29$) дает рентгенограмму с небольшим фоном. В то же время фон на рентгенограмме образца железа ($Z = 26$), снятой в излучении меди, настолько велик, что на нем дифракционные линии почти не видны.

Возможно также получение удовлетворительных рентгенограмм при $Z_{обр} << Z_{анод}$. При этом съемку проводят сразу на две пленки (передняя по отношению к образцу пленка после съемки выбрасывается), либо перед пленкой ставят алюминиевую фольгу толщиной 0,1–0,2 мм. Здесь используется эффект различного поглощения дифракционных максимумов и вторичного характеристического излучения, возникшего в образце. В рассматриваемом случае длина волны, отвечающая дифракционным максимумам, значительно меньше длины волны вторичного характеристического излучения образца, поэтому в фольге или в передней пленке (при съемке на двойную пленку) дифракционные максимумы поглощаются слабо, а вторичное характеристическое излучение сильно ослабляется.

При исследовании образцов со сложной структурой и с большими периодами решетки для уменьшения возможности наложения дифракционных линий, которых в этом случае получается очень много, целесообразно применять длинноволновое излучение (например, хрома или железа).

В обычных случаях, когда это допускается ранее описанными условиями, лучше всего применять излучение меди. Если принять эффективность (излучательную способность) рентгеновской трубки с медным анодом за 100 условных единиц, то эффективность трубки с молибденовым анодом равна 32 единицам, с хромовым – 10, с вольфрамовым (L_α-излучение) – 6.

Фильтрация излучения. При исследованиях по методу порошков обычно стараются устранить на рентгенограммах дифракционные линии, обусловленные K_β-излучением, так как последние затрудняют расчет, особенно при исследовании веществ со сложной структурой. Для этой цели применяют либо селективно-поглощающие фильтры, либо монохроматоры с кристаллами.

Селективно-поглощающие фильтры используют при обычных исследованиях. Эти фильтры подбирают по эмпирическому правилу $Z_ф = Z_{анод} - 1$, где $Z_ф$ и $Z_{анод}$ – атомные номера фильтра и анода соответственно. Для тяжелых элементов (например, молибденового анода) используется правило $Z_ф = Z_{анод} - 2$.

Применение фильтра ведет к увеличению экспозиции в 1,5–2 раза (в зависимости от толщины фильтра). Для выявления на рентгенограммах слабых линий применяют монохроматическое излучение, получаемое в результате отражения первичного пучка от монохроматора с плоским или изогнутым кристаллом.

Монохроматизация излучения. Монохроматор с плоским кристаллом дает очень слабый пучок, и экспозиция возрастает в 10–100 раз. Интенсивность отраженного от плоского кристалла пучка несколько возрастает в случае применения косого среза: наружная поверхность кристалла расположена под некоторым углом φ к отражающей кристаллической плоскости. При таком расположении отражающей плоскости широкий падающий пучок превращается в отраженный более узкий пучок с несколько большей (~1,5 раза) интенсивностью. Такие монохроматоры с плоским кристаллом называют *концентрирующими* (п. 9.3.2).

Еще больший выигрыш в интенсивности получается в случае применения *монохроматоров с изогнутыми кристаллами.* Такие кристаллы дают сходящиеся монохроматические пучки; их обычно комбинируют с фокусирующими камерами (рис. 9.130).

Пучок рентгеновских лучей, выходящий из щели S_1, падает на фокусирующий монохроматор Иогансона. Отраженные от кристалла монохроматические лучи фокусируются на окружности (щель S_2), затем расходящийся пучок падает на образец P, расположенный по цилиндрической окружности камеры**.** Отраженные от образца дифракционные максимумы фокусируются на фотопленке, расположенной на той же окружности, что и образец.

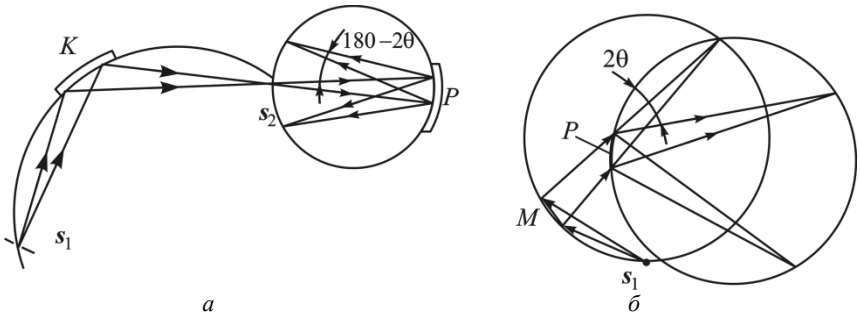


Рис. 9.130. Геометрии съемки с фокусирующим монохроматором Иогансона: *а* – на отражение; *б* – геометрия Гинье

Рентгенограммы, полученные с применением монохроматоров, не имеют фона, что позволяет при проведении фазового анализа замечать присутствие фаз при значительно меньшем их содержании, чем при отсутствии монохроматора.

Используют также монохроматоры с кристаллами, имеющими двойную кривизну (их поверхность приближенно соответствует поверхности сферы). В случае применения рентгеновских трубок с фокусом, близким к точечному, такие монохроматоры фокусируют отраженные лучи в точки, что приводит к резкому сокращению экспозиции при получении рентгенограмм.

Типы камер. В зависимости от задач исследования применяют различные типы камер. При исследованиях, связанных с точным определением периодов решетки, чаще всего используют фокусирующие камеры. Для фазового анализа и других обычных работ используют цилиндрические камеры диаметром 57,3; 86,0 и 114,6 мм, иногда также применяют камеры больших диаметров (143,2 или 190 мм), с помощью которых можно регистрировать дифракционные линии с углами θ от 4 до 84° от образцов в форме цилиндров (столбиков) или пластинок (шлифов).

На оси камеры устанавливают либо держатель цилиндрического образца, либо держатель плоского образца. Держатель цилиндрического образца имеет возможность вращаться вокруг своей оси. При работе с плоским образцом его поверхность может быть установлена под любым фиксированным углом относительно первичного пучка рентгеновских лучей.

Корпус камеры закрывается съемной светонепроницаемой крышкой, что позволяет располагать в ней рентгеновскую пленку без черной защитной бумаги. Держатель цилиндрического образца состоит из плоского постоянного магнита, укрепленного на оси вращения, и из диска, изготовленного из мягкого железа, непосредственно на котором располагается образец-столбик (с помощью пластилина).

Первичный пучок рентгеновских лучей попадает в камеру через коллиматорную систему, состоящую из втулки, закрепленной на корпусе камеры, и непосредственно коллиматора. Втулка с коллиматором закрывается черной бумагой и селективно-поглощающим фильтром для поглощения β-излучения. Для вырезания узкого первичного пучка на коллиматор надевается диафрагма. Для уменьшения количества рассеянного рентгеновского излучения и для наблюдения за правильностью наводки в камере имеется ловушка для первичного пучка рентгеновских лучей, в которую вставлен флюоресцирующий экранчик.

Для решения некоторых вопросов материаловедения используют высокотемпературные и низкотемпературные камеры.

Промер и расчет порошковых рентгенограмм. Измерение положения линий на рентгенограммах проводят с помощью хорошей масштабной линейки с погрешностью до 0,2 мм. Более точные измерения (с погрешностью до 0,01 мм) осуществляются с помощью специального измерительного микроскопа – *компаратора*.

Порядок расчета рентгенограмм следующий.

1. При симметричной съемке из значений $2l_{изм}$ находят угол Вульфа–Брэгга θ по формуле $\theta^{o} = (l_{изм}/2R) \cdot 57{,}29$.

2. Вносят поправку на поглощение в образце. Положение дифракционных линий на рентгенограмме зависит от прозрачности образца по отношению к падающему пучку рентгеновских лучей.

Если падающий пучок параллелен, а образец абсолютно прозрачен по отношению к нему, то дифракционные линии, как это видно из рис. 9.131,*а,* имеют одинаковую ширину при всех углах θ, равную диаметру цилиндрического образца. Если образец абсолютно непрозрачен, то при тех же условиях линии имеют различную ширину, уменьшающуюся с уменьшением угла θ (рис. 9.131,*б*). Для полупрозрачного образца наблюдается раздвоение линий под небольшими углами θ (рис. 9.131,*в*).

Распределение плотности почернения по ширине линии неоднородно и зависит от поглощения в образце, его радиуса и брэгговского угла. Измерения целесообразно проводить между серединами линий, но из-за поглощения середины линий смещаются кбольшим углам θ, и поэтому из результатов измерений надо вычесть поправку на поглощение Δ:

$$2l_{\text{испр}} = 2l_{\text{изм}} - 2\Delta. \qquad (9.237)$$

Если образец абсолютно непрозрачен, а первичный пучок строго параллелен, то

$$\Delta = r\cos^2\theta,$$

Откуда

$$2l_{\text{испр}} = 2l_{\text{изм}} - 2r\cos^2\theta. \qquad (9.238)$$

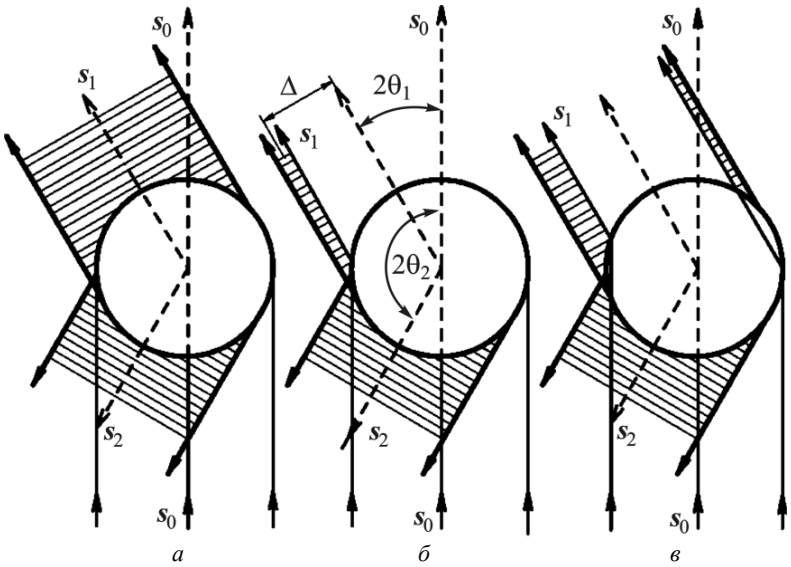


Рис. 9.131. Ширина линий на рентгенограммах:
а – абсолютно прозрачный образец; *б* – абсолютно непрозрачный образец;
в – полупрозрачный образец

Значение Δ, как видно из соотношения (9.238), уменьшается с увеличением угла θ. Поэтому поправку на поглощение следует учитывать до тех пор, пока она превосходит погрешность измерения. Указанная поправка получена при больших упрощениях, и

поэтому используется при расчетах рентгенограмм, не связанных с особо точными определениями периодов решетки.

3. Определяют межплоскостные расстояния по формуле

$$d/n = \lambda/(2\sin\theta). \qquad (9.239)$$

Если при съемке рентгенограммы применялось нефильтрованное характеристическое излучение, то предварительно определяют длину волны, относящуюся к данной линии. Для этой цели используют соотношения

$$n\lambda_\alpha = 2d\sin\theta_\alpha, \qquad n\lambda_\beta = 2d\sin\theta_\beta.$$

Отсюда

$$\sin\theta_\alpha / \sin\theta_\beta = \lambda_\alpha / \lambda_\beta . \qquad (9.240)$$

Кроме того, следует учитывать, что $\theta_\beta < \theta_\alpha$ и $I_\alpha = 5{,}5I_\beta$, где I_α и I_β – интенсивности соответствующих линий характеристического спектра. После разделения линий на β и α проводят расчет межплоскостных расстояний по формулам

$$d/n = \lambda_\beta/\sin\theta_\beta, \qquad d/n = \lambda_\alpha/\sin\theta_\alpha . \qquad (9.241)$$

Контролем правильности расчета служит попарное совпадение результатов, полученных для линий, обусловленных K_α- и K_β-излучениями.

Часто расчет рентгенограммы (например, при фазовом анализе) заканчивают на этом этапе. Если же стоит задача определения периодов решетки, то рентгенограмму необходимо проиндицировать, т.е. определить индексы интерференции всех линий, полученных на рентгенограмме.

Индицирование порошковых рентгенограмм. Индицирование рентгенограммы предполагает определение индексов интерференции (*HKL*) каждой линии рентгенограммы.

Индексы интерференции равны произведению кристаллографических индексов плоскостей (*hkl*), отражение от которых дает данную линию на рентгенограмме, на порядок отражения *n*: $H = nh$; $K = nk$; $L = nl$. Для определения *HKL* используют формулу Вульфа–Брэгга: $2d_{HKL}\sin\theta = \lambda$, где d_{HKL} задается квадратичной формой соответствующей сингонии (табл. 9.14).

Таблица 9.14

Квадратичные формы для некоторых сингоний

Сингония	Квадратичная форма
Кубическая	$1/d^2_{HKL} = (H^2 + K^2 + L^2)/a^2$
Тетрагональная	$1/d^2_{HKL} = (H^2 + K^2)/a^2 + L^2/c^2$
Гексагональная	$1/d^2_{HKL} = 4\,(H^2 + HK + K^2)/(3a^2) + L^2/c^2$
Ромбическая	$1/d^2_{HKL} = H^2/a^2 + K^2/b^2 + L^2/c^2$

Теперь для кубической сингонии

$$\sin^2\theta = (\lambda^2/4a^2)\,(H^2 + K^2 + L^2) \qquad (9.242)$$

и, таким образом, каждому значению $\sin\theta$, а следовательно, и d_{HKL} соответствуют определенные значения индексов интерференции *HKL*. В случае сложных решеток с базисом (п. 9.4.8) некоторые отражения гасятся закономерно, и линии с соответствующими индексами *HKL* на рентгенограмме отсутствуют.

Закономерности погасания зависят от типа решетки Бравэ и расположения атомов в структуре и их определяют из условий равенства нулю структурного множителя интенсивности. В случае объемноцентрированной решетки гасятся линии, для которых сумма индексов $(H + K + L)$ есть число нечетное. В случае гранецентрированной решетки гасятся линии, для которых индексы линий H, K и L есть числа разной четности.

Для структуры типа алмаза гасятся линии, для которых индексы H, K и L – числа разной четности, и те линии с нечетными индексами, сумма которых не делится на четыре.

Для гексагональной плотноупакованной структуры гасятся линии, для которых индекс L есть число нечетное, а сумма $H + 2K$ кратна трем, а также линии вида $00L$ при нечетном значении L.

Возможные индексы интерференции для первых десяти линий *кубических кристаллов* приведены в табл. 9.15.

Не следует рассматривать значения $(H^2 + K^2 + L^2)$ как ряд натуральных чисел, так как среди натуральных чисел имеются числа, которые нельзя разложить на сумму трех целых квадратов. Таковы числа 7; 15; 23; 28; 31; 39; 47 и т.д.

Для установления индексов интерференции каждой линии используют соотношение:

$$Q_i = \frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} = \frac{d^2_{H_iK_iL_i}}{d^2_{H_1K_1L_1}}. \qquad (9.243)$$

Таблица 9.15

Индексы интерференций первых линий рентгенограмм кубических кристаллов некоторых структурных типов

$H^2 + K^2 + L^2$	Примитивная	ОЦК	ГЦК	Алмаз
1	100	–	–	–
2	110	110	–	–
3	111	–	111	111
4	200	200	200	–
5	210	–	–	–
6	211	211	–	–
8	220	220	220	220
9	300, 221	–	–	–
10	310	310	–	–
11	311	–	311	311
12	222	222	222	–
13	320	–	–	–
14	321	321	–	–
16	400	400	400	400
17	410	–	–	–
18	411, 330	411, 330	–	–
19	331	–	331	331
20	420	420	420	–

Ряд отношений Q_i для всех линий рентгенограммы в порядке возрастания углов θ_i представляет собой строго определенный ряд чисел, различный для структурных типов кубических кристаллов (табл. 9.16).

Таблица 9.16

Ряд Q_i для кубических кристаллов некоторых структурных типов

Тип решетки	$Q_i = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2}$
Примитивная	1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 9; 10; 11
Объемноцентрированная	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11
Гранецентрированная	1; 1,33; 2,66; 3,67, 4; 5,33; 6,33; 6,67; 8; 9
Типа алмаза	1; 2,66; 3,67; 5,33; 6,33; 8; 9; 10,67; 11,67; 13,33

Таким образом, получив из рентгенограммы ряд отношений Q_i, определяют тип решетки, индексы интерференции и период элементарной ячейки кристалла.

Индицирование рентгенограмм кристаллов гексагональной или тетрагональной системы удобно проводить графически, поскольку для этих кристаллов $\sin\theta_i = \varphi(H, K, L; c/a, a)$. Например, для тетрагональной сингонии

$$\sin\theta_i = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2\frac{a^2}{c^2}}\,. \qquad (9.244)$$

Поэтому ряд отношений $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$ не совпадает с рядом отношений целых чисел ($a/c \neq 1$) и зависит не только от H, K, L, но и от периодов кристаллической решетки. В связи с этим индицирование рентгенограмм веществ средних сингоний проще проводить графически. Отношение межплоскостных расстояний d_i^2/d_1^2 в тетрагональной и гексагональной решетках является функцией только одного отношения c/a и не зависит от периодов решетки a и c.

Методы индицирования кристаллов низших сингоний описаны в специальной литературе.

9.5.6. Рентгеновская дифрактометрия поликристаллов

С момента открытия дифракции рентгеновских лучей по настоящее время разработано множество методов измерения дифракционных картин и способов их анализа. В практике научно-исследовательских лабораторий широкое применение находят рентгеновские дифрактометры – приборы, в которых регистрация дифракционной картины производится с помощью детекторов (пропорциональных, сцинтилляционных и полупроводниковых).

Все дифрактометры условно делят на два класса: дифрактометры *с дисперсией по углам* и дифрактометры *с дисперсией по энергиям.*

Дифрактометры первого класса используют характеристическое (или монохроматическое) излучение какого-либо источника (рентгеновская трубка, синхротронное излучение, изотопный источник).

Детектор регистрирует в каждый момент времени интенсивность дифракции в узком угловом интервале. Таким образом, вся

дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, как в фотометоде. Поэтому интенсивность первичного пучка должна быть большой и стабильной во времени, а схема съемки на дифрактометре – фокусирующей с тем, чтобы увеличить интенсивность в каждой точке регистрации.

Помимо источника в состав дифрактометров входят исследуемый образец, закрепленный на специальном держателе, рентгеновский детектор (счетчик), измеряющий интенсивность рассеянного образцом излучения, и специальное устройство, называемое рентгеновским гониометром, позволяющее производить синхронный поворот образца и детектора с автоматической записью распределения интенсивности по углам дифракции. Методы монохроматической дифрактометрии делятся на методы дифрактометрии монокристаллов и поликристаллов (метод порошков). В обоих случаях измеряется угловая дисперсия рассеяния рентгеновских лучей исследуемыми образцами, но вид получающихся дифракционных картин существенно отличается, как и отличается методика обработки экспериментальных данных.

Для получения дифракционной картины в дифрактометрах второго класса используют полихроматическое излучение (непрерывный спектр); образец и детектор во время съемки неподвижны. Особенностью применяемого в этих дифрактометрах полупроводникового детектора является возможность регистрации распределения интенсивности дифракционной картины в зависимости от энергии рентгеновских квантов, поэтому эти дифрактометры называются *энергодисперсионными*.

Как уже указывалось, дифрактометры делятся на два класса: с дисперсией по углам и дисперсией по энергиям. Наиболее широко используются дифрактометры первого класса.

Дифрактометры с дисперсией по углам. Дифрактометры этого типа представляют собой приборы, в которых дифракционная картина регистрируется с помощью сцинтилляционных или пропорциональных детекторов. Используется характеристический спектр от рентгеновских трубок с линейным фокусом. При необходимости излучение монохроматизируют с помощью отражения от кристалла.

Пучок первичного рентгеновского излучения вырезается системой щелей. Для получения интенсивных дифракционных линий

применяют два типа фокусировки: по Брэггу–Брентано и по Зееману–Болину.

Фокусировка по Брэггу–Брентано используется в большинстве серийно выпускаемых дифрактометров из-за простоты конструкции и возможности вращения образца и детектора в горизонтальной плоскости. Схема съемки по Брэггу–Брентано приведена на рис. 9.132.

Плоский образец *1* устанавливают в держателе гониометра, позволяющего точно (до 0,005°) определять углы поворота образца и детектора *2*, расположенного также на этом устройстве. Ось круга гониометра расположена на поверхности образца, а детектор перемещается по этому кругу, имеющему радиус $R_г$. Рентгеновская трубка устанавливается так, чтобы вертикальная линия фокуса пересекала круг гониометра в точке *F* перпендикулярно горизонтальной плоскости. Угол расходимости первичного пучка α в плоскости круга гониометра (горизонтальная расходимость) определяется сменной щелью S_1.

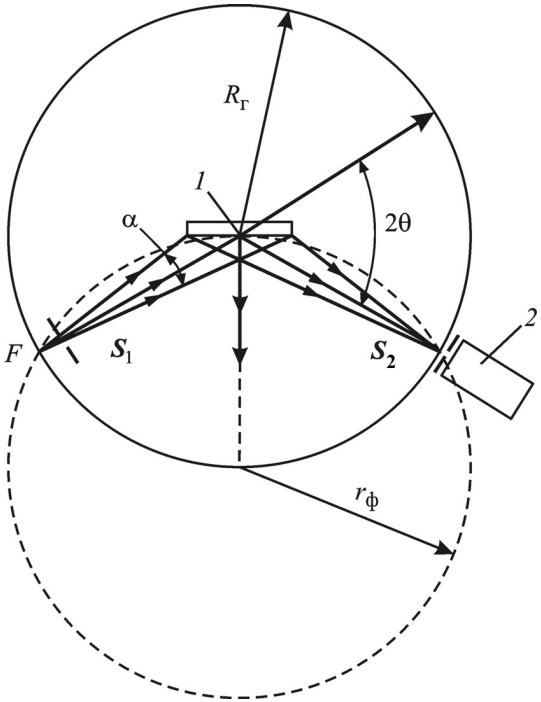


Рис. 9.132. Схема фокусировки по Брэггу–Брентано

Вертикальная расходимость (в плоскости, перпендикулярной к кругу гониометра) ограничивается щелями Соллера – набором тонких металлических пластинок, расположенных на малых расстояниях *h* параллельно друг другу. В данном случае вертикальная расходимость определяется отношением h/l, где l – длина пластинок.

На рис. 9.133 показано расположение щелей Соллера для схемы, изображенной на рис. 9.132.

Таким образом, на поверхность образца падает расходящийся в горизонтальной плоскости первичный пучок рентгеновских лучей. Через три точки – фокус F, ось вращения образца *1* и приемную щель S_2 – проводят фокусирующую окружность (на рис. 9.132 показана пунктирной линией).

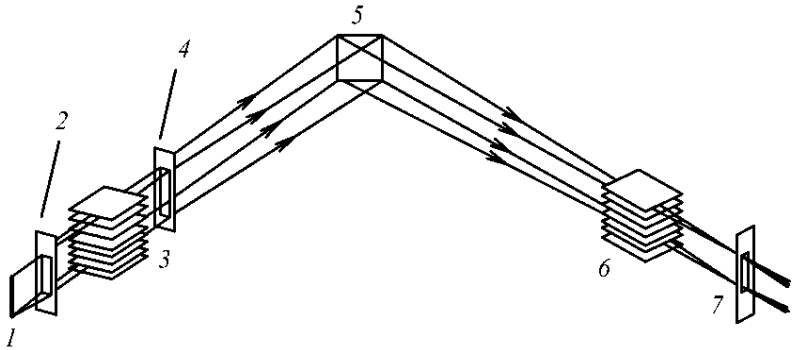


Рис. 9.133. Геометрия съемки при фокусировке по Брэггу – Брентано: *1* – проекция фокуса рентгеновской трубки; *2*, *7* – входная и выходная вертикальные щели; *3*, *6* – щели Соллера; *4* – горизонтальная щель; *5* – образец

Если поверхность образца касается этой окружности, то все дифракционные лучи, отраженные от всей поверхности образца, сфокусируются в точку S_2. Для доказательства рассмотрим любые два первичных луча, падающих на образец под разными углами к его поверхности. Дифракционные лучи составляют угол $180° - 2\theta$ с этими первичными лучами. Так как равные углы опираются на равные дуги в одной (фокальной) окружности, то после отражения от образца дифракционные лучи сфокусируются в точку S_2. Радиус *фокусирующей окружности* $r_ф$ зависит от брэгговского угла θ: $r_ф = R_г/(2\sin\theta)$, где $R_г$ – радиус круга гониометра.

Фокусировка получается не вполне точная, так как точки плоского образца не лежат на фокусирующей окружности. Отступление от идеальной фокусировки растет с увеличением угла горизонтальной расходимости α, который регулируется шириной щели S_1 и обычно составляет 2–6°.

В общем случае радиус $r_ф$ определяет *сферу фокусировки*, а фокусирующая окружность является *экваториальным сечением* сферы фокусировки.

Приемная щель детектора S_2 может изменяться по ширине и высоте, чем регулируется искажение формы регистрируемой дифракционной линии. Для получения полного дифракционного спектра образец вращается с угловой скоростью ω, а детектор *2* и приемная щель S_2 для сохранения условия фокусировки в каждом угловом положении перемещаются с удвоенной скоростью 2ω. В отличие от фотографического метода дифракционная картина регистрируется последовательно по мере вращения образца и детектора. Поэтому необходимо постоянство интенсивности излучения рентгеновской трубки (это достигается стабилизацией высокого напряжения и тока через трубку). Для получения дифрактограмм с малым фоном перед детектором ставят кристалл-монохроматор.

Особенностью фокусировки по Брэггу–Брентано является то, что в отражающее положение попадают кристаллиты, у которых отражающая кристаллографическая плоскость (*hkl*) параллельна поверхности образца.

Структурная схема дифрактометра, работающего по схеме фокусировки по Брэггу–Брентано, приведена на рис. 9.134.

Такой дифрактометр состоит из оперативного стола, стойки со счетно-регистрирующим устройством и блоком автоматического управления, на отдельном столике располагается цифропечатающее устройство.

Оперативный стол содержит стабилизированный источник питания *1* на 50 кВ, пульт управления установкой *2*, рентгеновскую трубку *3*, гониометр *4*, блок детектирования *5*.

Гониометр имеет радиус круга 180 мм, интервал углов поворота детектора (2θ) составляет от –100° до +164°. Отсчет углов поворота детектора с погрешностью 0,005° проводится с помощью проектируемой стеклянной

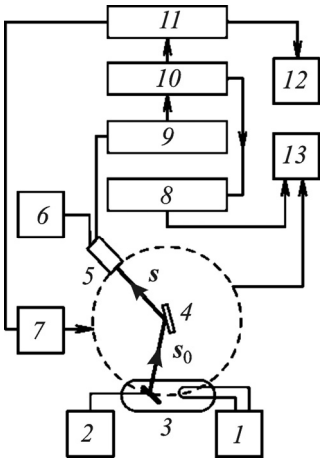


Рис. 9.134. Структурная схема дифрактометра

шкалы с нониусом. В зависимости от задач исследования на гониометре устанавливают различные приставки, которые обеспечивают вращение образца вокруг нормали к его плоскости для крупнозернистых образцов, поворот и наклон образца при исследовании текстур. Существует также приставка для исследования монокристаллических образцов.

Счетно-регистрирующее устройство состоит из блока питания *6*, линейного усилителя *9*, дифференциального дискриминатора *10*, пересчетного устройства *11*, блок автоматического управления *7*, электронного потенциометра *13*. Синхронный двигатель приводит в движение детектор и держатель образца для автоматической регистрации дифрактограмм на бумаге самопишущего электронного потенциометра. Отметки на бумаге самописца делаются через определенные угловые интервалы поворота счетчика ($\Delta 2\theta$).

Блок автоматического управления *7* позволяет проводить съемку дифрактограмм по точкам. Устройство обеспечивает поворот образца на заданный угловой интервал (шаг), автоматическое включение счетного устройства, регистрацию результатов счета импульсов и угла поворота на ленте цифропечатающего устройства *12*. Дифрактометр работает в комплекте с ЭВМ, используемой для обработки экспериментальных данных.

Некоторые зарубежные дифрактометры наряду с обычным гониометром комплектуются дугообразным позиционно-чувствительным детектором, анодная нить которого точно совпадает с окружностью фокусировки. Детектор охватывает угловой диапазон $2\theta = 50°$ и имеет разрешающую способность $\Delta 2\theta = 0{,}15°$.

Фокусировка по Зееману–Болину (рис. 9.135) применяется в некоторых специализированных дифрактометрах.

Проекция фокуса рентгеновской трубки *F* располагается на вертикально расположенной фокусирующей окружности. Расходящийся пучок рентгеновских лучей, ограниченный входной щелью, попадает на образец *O*. В качестве образца используется порошок, насыпанный в горизонтально расположенную кювету, или компактный образец, изогнутый по окружности фокусировки. Образец при съемке неподвижен, но все линии дифракционного спектра одновременно фокусируются на окружности гониометра, т.е. $R_г = r_ф$. Дифракционный спектр можно зарегистрировать одним детектором, перемещающимся по фокусирующей окружности. При этом

изменяется расстояние образец–счетчик, а сам детектор при повороте на угол φ доворачивается на угол φ/2 в противоположном направлении вокруг оси, проходящей через входную щель детектора перпендикулярно плоскости дифракции.

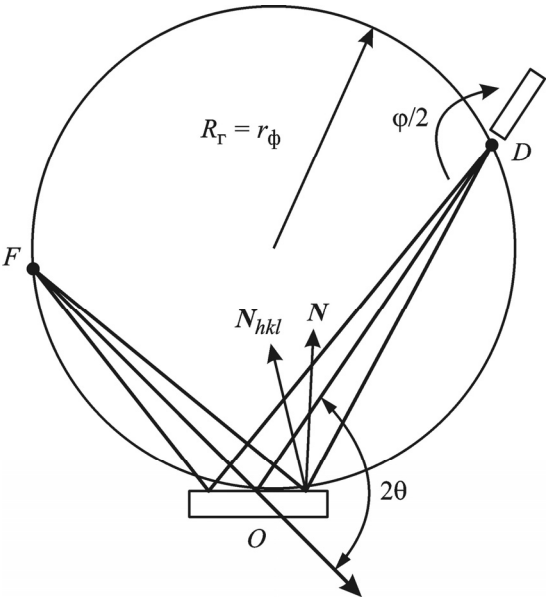


Рис. 9.135. Схема фокусировки по Зееману–Болину

Можно также иметь несколько счетчиков, установленных на одновременную регистрацию определенных дифракционных линий. Такой дифрактометр называется многоканальными удобен для количественного фазового анализа. Особенностью фокусировки по Зееману–Болину является то, что в общем случае отражающая плоскость (*hkl*) кристаллов не параллельна поверхности образца.

Схема позволяет направлять первичный пучок под малым углом скольжения γ по отношению к поверхности образца. Это дает возможность исследовать тонкие пленки, поскольку первичный луч при этом проходит в пленке при малых углах скольжения значительно большее расстояние, чем при обычных углах падения. Так, при γ = 6,4° путь луча в пленке в 9 раз больше ее толщины, что позволяет зарегистрировать 5 дифракционных линий для медной пленки толщиной 150 Å, что невозможно осуществить на дифрактометре с фокусировкой по Брэггу–Брентано.

Недостатком схемы фокусировки является невозможность регистрировать дифракционные линии при углах θ меньше 10–15°, а положение 2θ = 0° (определение нулевого положения счетчика) нельзя определить с достаточной точностью.

Рентгеновский дифрактометр для исследования радиоактивных материалов. Для исследования радиоактивных материалов разработан специализированный дифрактометр с дистанционным управлением ДРД-4. Этот дифрактометр позволяет исследовать образцы активностью до 10 Ки по ^{60}Co.

Рентгенооптическая часть такого дифрактометра располагается в отдельной камере радиохимической лаборатории, остальные устройства – в операторской, вне активной зоны. Установка и удаление исследуемых образцов производится с помощью манипулятора. Управление дифрактометром производят с помощью дистанционной системы.

Конструкция дифрактометра отличается тем, что в подвижном плече гониометра размещена вместо счетчика рентгеновская трубка, а на месте трубки смонтирован защитный блок с монохроматором и детектором.

В дифрактометре использован принцип двойного дифракционного отражения. Сущность этого принципа заключается в том, что дифракционные максимумы регистрируются счетчиком после их отражения от кристалла-монохроматора. Это обстоятельство позволяет размещать счетчик в стороне от направления дифракционного пучка и защищать счетчик от ионизирующего излучения образца с помощью поглощающих свинцовых экранов.

Схема рентгенооптической части дифрактометра приведена на рис. 9.136.

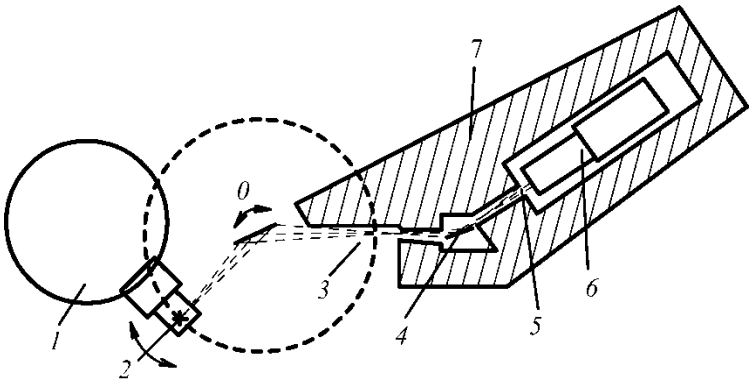


Рис. 9.136. Схема рентгенооптической части дифрактометра ДРД-4

Расходящийся пучок от фокуса рентгеновской трубки *2*, размещенной в защитном корпусе *1*, падает на плоский образец *O*, расположенный в держателе на оси гониометра. Во время съемки рентгеновская трубка перемещается по кругу гониометра с угловой скоростью, вдвое большей, чем образец (питание к трубке подводится гибким высоковольтным кабелем). Дифракционный пучок от образца проходит через щель в защитном блоке *3*, попадает на изогнутый (по тороидальной поверхности) кристалл-монохроматор *4*. Отраженный от кристалла пучок проходит через щель *5* и регистрируется сцинтилляционным детектором *6*, защищенным от рассеянного излучения свинцовым блоком *7*. Для отсечения β-излучения используют постоянный магнит. Суммарная толщина свинцовых блоков защиты на пути образец–детектор составляет 320–390 мм. В качестве кристаллов-монохроматоров используют каменную соль (отражение 200), алюминий (отражение 111) и кварц (отражение $10\bar{1}1$).

Гониометр имеет сквозное отверстие вдоль вертикальной оси, что позволяет исследовать трубы и твэлы по их длине без разделки. Дистанционное управление установкой осуществляется с помощью сельсинов-приемников. С помощью сельсинов осуществляется вращение рентгеновской трубки и образца, подключение зацепления для синхронного вращения образца и трубки, переключение скорости вращения.

Регистрация дифракционных линий. Существуют два способа регистрации дифракционных максимумов: а) образец поворачивается, счетчик неподвижен (ω-*сканирование*); б) образец вращается на угол Δθ, детектор перемещается на угол Δ2θ ((θ–2θ)-*сканирование*).

Рассмотрим ω-сканирование с построением сферы Эвальда в обратном пространстве (рис. 9.137,*а*). При повороте монокристаллического образца на угол ω на тот же угол перемещается вектор обратной решетки $\boldsymbol{H}_{hkl}$. При этом сфера Эвальда пересекает узел обратной решетки (*hkl*) по линии, перпендикулярной вектору $\boldsymbol{H}_{hkl}$ (тангенциальное сечение обратной решетки).

При (θ–2θ)-сканировании (рис. 9.137,*б*) образец и, следовательно, вектор $\boldsymbol{H}_{hkl}$ вращаются на угол Δθ, а детектор, сместившись на

угол Δ2θ, регистрирует радиальное (вдоль вектора $\boldsymbol{H}_{hkl}$) сечение узла обратной решетки.

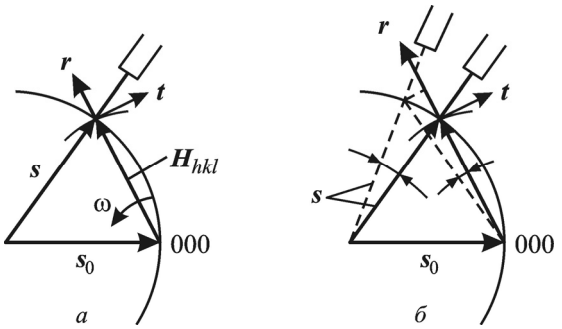


Рис. 9.137. Регистрация дифракционных линий способами ω-сканирование (*а*) и (θ–2θ) сканирование (*б*)

При регистрации дифракционных линий от поликристаллических образцов используются метод измерения числа импульсов N при постоянном времени счета t_0 и метод измерения времени t при постоянном числе накопленных импульсов N_0.

Метод постоянного времени счета возможен в двух вариантах: 1) при автоматической записи дифрактограммы с непрерывным вращением образца и детектора; 2) при шаговом смещении образца и детектора (запись по точкам).

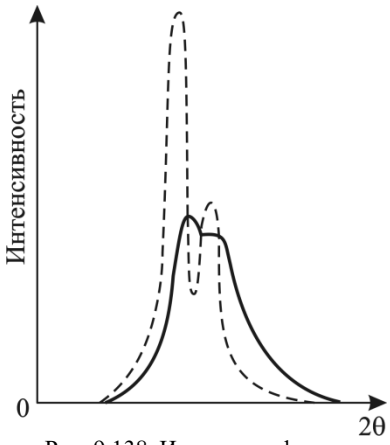


Рис. 9.138. Искажение формы дифракционной линии при непрерывной записи

В первом случае импульсы от детектора квантов попадают в интегрирующую схему, содержащую RC-цепочки. В зависимости от задач исследования переключением устанавливают значение величины RC, которое носит название *постоянной времени* τ.

При автоматической записи $t_0 \cong 2RC$. С ростом RC (а следовательно, и t_0) растет искажение формы регистрируемой дифракционной линии, а также смещается ее центр тяжести (рис. 9.138).

Искажение и смещение линии зависят также от угловой скорости вращения детектораη. Общее смещение центра тяжести линии составляет $\delta_c = RC\eta = \tau\omega$. Высота дифракционного максимума также уменьшается в зависимости от величины $RC\eta$. Так при $RC\eta < 4'$ (2θ) уменьшение величины пика ≤ 8 %.

Более точно форма дифракционной линии воспроизводится при шаговом перемещении образца и детектора (запись по точкам). Специальные устройства в дифрактометре позволяют проводить автоматическую съемку дифрактограмм по точкам. Блок автоматического управления обеспечивает поворот образца и детектора на заданный угловой интервал (шаг), автоматическое включение счетного устройства, регистрацию результатов счета и угла поворота детектора на ленте цифропечатающего устройства.

Статистические погрешности счета при регистрации дифракционных линий. Интенсивность рентгеновского излучения, попадающего в детектор, измеряется скоростью счета $n = N/t$, где N – число импульсов, зарегистрированных за время t. Поскольку распределение импульсов во времени случайно и подчиняется закону Пуассона, число импульсов измеряется с абсолютной погрешностью $\sigma_N = \sqrt{N}$ и относительной погрешностью $\varepsilon_N = \frac{\sigma_N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Для скорости счета n погрешности соответственно равны

$$\sigma_n = \frac{\sigma_N}{t} = \sqrt{\frac{n}{t}}, \quad \varepsilon_n = \frac{\sigma_n}{n} = \frac{1}{\sqrt{nt}}. \qquad (9.245)$$

Таким образом, чем выше интенсивность (скорость счета) и чем больше время счета, тем меньше относительная погрешность измерения интенсивности.

При измерении по точкам при *постоянном времени счета* T_0 погрешность зависит только от скорости счета n, и поэтому «хвосты» дифракционных линий, для которых n мало, регистрируются с наибольшей погрешностью.

В случае измерения времени t накопления *постоянного числа импульсов* все точки дифракционной линии измеряются с одинаковой погрешностью: для точки k имеем $n_k = N_0/t_k$, абсолютная погрешность $\sigma_k = n_k/\sqrt{N_0}$, относительная погрешность $\varepsilon_k = \frac{\sigma_k}{n_k} =$

$= \frac{1}{\sqrt{N_0}} = \text{const}$. Выбором N_0 определяется погрешность измерения всех точек дифракционной линии (табл. 9.17).

При измерении интенсивности дифрагированного излучения $n_д$ в присутствии фона $n_ф$ получим

$$n_д = n - n_ф, \quad \sigma_д = \sqrt{(n + n_ф)/t}\ ,$$

$$\varepsilon_д = \sigma_д / n_д = \sqrt{(n_д + 2n_ф)}/(n_д\sqrt{t}) = \sqrt{(1 + 2k_ф)/(n_д t)}\ , \quad (9.246)$$

где $k_ф = n_ф/n_д$ – относительный уровень фона. Если $k_ф = 1$, то время счета t для достижения той же точности, что и без фона, необходимо увеличить в 3 раза. При учете необходимости измерения n и $n_ф$ время измерения дифракционной линии увеличивается в шесть раз. Отсюда следует, что величина фона непосредственно влияет на точность измерений.

Таблица 9.17

Зависимость погрешности измерения от числа импульсов дифракционной линии

ε_k, %	Требуемое число N_0 (на каждую точку)
0,2	113000
0,6	12655
1	4556
3	1139
5	189

Критерием качества полученной дифрактограммы служит величина $\alpha = \sqrt{n_д / k_ф}$. Точность определения интенсивности слабых линий на сильном фоне ($k_ф >> 1$) пропорциональна α.

Если интенсивность измеряют по ординате пика на дифрактограмме, зарегистрированной самописцем, то погрешности можно рассчитать по приведенным выше формулам, заменив в них t на $2RC$. Это справедливо, если постоянная времени намного меньше времени регистрации $t_р$ дифракционной линии. Если $RC \geq t_р$, то погрешность определяется из уравнения

$$\varepsilon_{max} = \sqrt{[1 + RC/(2t_p(1 - 2RC\ln 2/t_p))]/(2nRC)}\ .$$

Искажение профиля дифракционной линии. В дифрактометрах, работающих по схеме Брэгга–Брентано, лучи фокусируются только в горизонтальной плоскости. Расходимость в вертикальной плоскости приводит к асимметричному размытию регистрируемой

линии и смещению центра тяжести линии. То же происходит из-за несовершенства фокусировки в горизонтальной плоскости, связанного с отклонением поверхности плоского образца от фокусирующей окружности. Дифракционная линия размывается в сторону меньших углов θ, и это размытие растет с увеличением угла горизонтальной расходимости. К этому же эффекту приводит проникновение рентгеновских лучей в образец: линия размывается, и центр тяжести линии смещается к малым θ. Конечная ширина измерительной щели детектора и фокуса рентгеновской трубки приводят к симметричному размытию дифракционной линии.

Действие различных факторов удобно исследовать, рассматривая изменение бесконечно узкого δ-пика, подвергающегося действию геометрического (инструментального) искажающего фактора. При этом исходный пик превращается в инструментальную функцию, которая описывает характер и величину искажений в каждом случае.

На рис. 9.139 показан вид инструментальных функций, определяющихся: G_1 – шириной щели детектора, G_2 – профилем источника, G_3 – горизонтальной расходимостью, G_4 – вертикальной расходимостью, G_5 – проникновением излучения в образец; G – суммарная инструментальная функция.

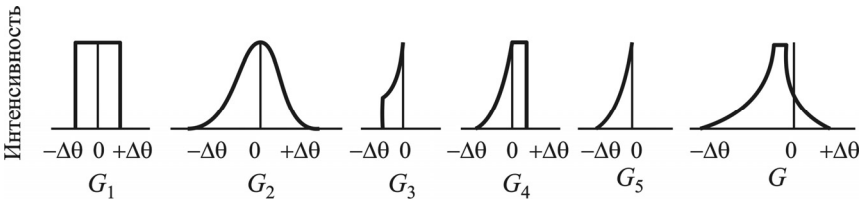


Рис. 9.139. Инструментальные функции, вызывающие искажение профиля дифракционной линии

Конечный искаженный дифракционный максимум $h(\delta)$ математически описывается посредством свертки функции, изображающей исходный профиль дифракционного максимума $f(\delta)$, со всеми инструментальными функциями G_i или с суммарной инструментальной функцией $G(\delta)$: $h(\delta) = \int f(\delta - x)G(x)\mathrm{d}x$, где $\delta = \theta - \theta_m$ (θ_m – угол, отвечающий максимуму интенсивности).

Из этого выражения следует, что центр тяжести конечной функции сдвинется на величину δ_c, равную сумме сдвигов, вызванных каждой инструментальной функцией: $\delta_c = \delta_c(G_3) + \delta_c(G_4) + \delta_c(G_5)$.

Размытие конечного профиля дифракционного максимума характеризуется дисперсией или квадратом стандартного отклонения: $\sigma^2(G) = \sigma^2(G_1) + \sigma^2(G_2) + \sigma^2(G_3) + \sigma^2(G_4) + \sigma^2(G_5)$.

Искажения дифракционной линии в дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу–Брентано приведены в табл. 9.18.

Таблица 9.18

Инструментальные искажения дифракционной линии в дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу–Брентано

Источники ошибок	Смещение центра тяжести δ_c	Величина $\sigma^2(G_1)$
G_1	0	$(b_c/R_г)^2/48$
G_2	0	$(b_f/2{,}36\ R_г)^2$
G_3	$-\gamma^2 \operatorname{ctg}\theta\ /12$	$\gamma^4 \operatorname{ctg}^2\theta/180$
G_4	$-\alpha^2 (\operatorname{ctg}\theta + \operatorname{ctg} 2\theta)$	$\alpha^4 \operatorname{ctg}^2\theta$ A/2880
G_5	$-\sin 2\theta/4\mu R_г$	$(\sin 2\theta/4\mu R_г)^2$
Неточная установка нуля детектора	$\Delta\theta = \text{const}$	0
Смещение образца	$s \cos\theta\ /R_г$	0

Примечание. В табл. 9.18: b_c – ширина щели детектора, b_f – ширина источника излучения, α – горизонтальная расходимость рентгеновских лучей, γ – вертикальная расходимость щелей Соллера, s – величина смещения плоскости образца с оси гониометра, $A = [14 + 1{,}25 \sec^4\theta - 0{,}5\ (-1 \pm \operatorname{tg}^2\theta)^2]$.

Выбор оптимальных режимов съемки. Светосила прибора – интегральная интенсивность I линий на дифрактограмме – пропорциональна интенсивности источника излучения I_0, высоте H_f фокального пятна рентгеновской трубки, его ширине b_f, ширине b_c и высоте H_c измерительной щели, размерам облучаемой поверхности образца, определяемым горизонтальной расходимостью первичного пучка α и вертикальным размером освещенной части образца H_p: $I = I_0\, b_f b_c H_f H_c H_p$.

При использовании щелей Соллера: $I = I_0\, b_f b_c\, \alpha H \gamma^2$, где γ – вертикальная расходимость щелей Соллера, $H = H_f H_c H_p$.

Анализ, проведенный с учетом постоянства светосилы, позволил найти следующие оптимальные соотношения, которых следует

придерживаться при выборе геометрии съемки: $H_p \cong \alpha R_г$, $H_p \cong H_c/2$, $H_c \cong H_f$, $b_c \cong 2b_f$, где $R_г$ – радиус круга гониометра. Для дифрактометра с двумя щелями Соллера $\alpha \cong 0{,}84\ \gamma$. Отклонение от оптимальных условий ведет к резкому ухудшению дифрактограммы.

Щели Соллера следует применять в случае необходимости получения дифрактограмм с малыми искажениями. При непрерывной записи дифрактограмм в автоматическом режиме необходимо учитывать искажения профиля дифракционной линии, мерой которых является произведение $RC\eta$. Увеличивая постоянную времени RC, следует уменьшить скорость вращения счетчика η для сохранения одинакового уровня искажений.

Для получения точных значений брэгговских углов и максимальной светосилы дифрактометр тщательно юстируется. Правильность работы дифрактометра проверяется периодической съемкой участка дифрактограммы эталонного вещества (например, порошка α-кварца).

Рентгеновская дифрактометрия поликристаллов решает следующие основные задачи:

- качественный фазовый анализ (идентификация фаз);
- количественный фазовый анализ (определение количества тех или иных фаз в смеси);
- определение параметров кристаллической решетки;
- определение величины микронапряжений и размеров кристаллических блоков;
- нахождение остаточных напряжений;
- исследование кристаллографических текстур.

Решение большинства задач на основе данных порошковой дифрактометрии требует более точного определения характеристик профилей дифракционных линий, таких как интегральная интенсивность, угловое положение и полуширина дифракционной линии. Получение этих параметров усложняется при наличии в исследуемом образце двух и более фаз, линии которых накладываются или частично перекрываются, кроме того, необходимо учитывать инструментальные причины искажения профиля.

Регистрация дифракционной картины в цифровом формате и применение для обработки данных мощных вычислительных программных комплексов позволяют преодолеть указанные сложно-

сти. Обычно проводят *полнопрофильный анализ дифракционной картины методом Ритвельда.* Первоначально этот метод использовался для анализа нейтронограмм поликристаллов. Метод состоит в сравнении экспериментальной дифрактограммы с теоретически рассчитанным дифракционным спектром смеси определенного количества поликристаллических фаз. Критерием достоверности служит наилучшее совпадение теоретической и экспериментальной дифрактограмм после уточнения заданных параметров.

Входными данными для расчета теоретической дифрактограммы служат периоды решеток и координаты атомов в структурах всех фазовых составляющих. Для каждой из фаз необходимо указать, какой функцией (Гаусса, Лоренца, Пирсона, Фойхта или др.) аппроксимировать профили и характер изменения полуширины ее линий от угла дифракции. При необходимости следует указать тип текстуры. В качестве общих входных данных для уточнения задаются параметры фона (степень полинома), температурный множитель, смещение образца с оси гониометра и смещение нулевого положения детектора. Как константы при расчетах задаются параметры эксперимента: длина волны, наличие K_α-дублета, соотношение интенсивностей линий дублета и геометрия съемки.

В качестве примера полнопрофильного анализа дифракционной картины на рис. 9.140 приведен фрагмент дифракционного спектра образца, содержащего три фазы, линии которых перекрываются.

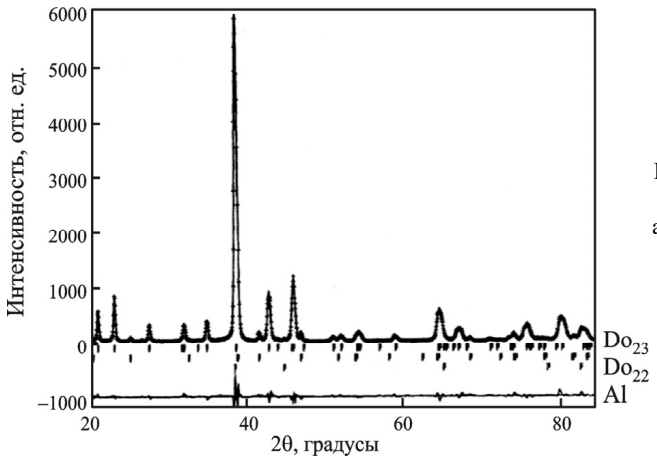


Рис. 9.140. Результат полнопрофильного анализа дифракционной картины сплава $Al(Ti_{0,68}Zr_{0,32})$

В расчет включены две тетрагональные фазы типа DO_{22}, DO_{23} и одна кубическая – алюминий. Нижняя кривая соответствует разности экспериментальных и расчетных значений.

Анализ дифракционной картины методом Ритвельда позволяет также проводить количественный фазовый анализ (см. п. 9.9.2).

Рентгеновские дифрактометры с дисперсией по энергиям (энергодисперсионные дифрактометры). С появлением полупроводниковых детекторов, особенно Si(Li) и Ge(Li), обладающих высоким энергетическим разрешением, началась разработка энергодисперсионных дифрактометров.

Схема дифрактометра приведена на рис. 9.141.

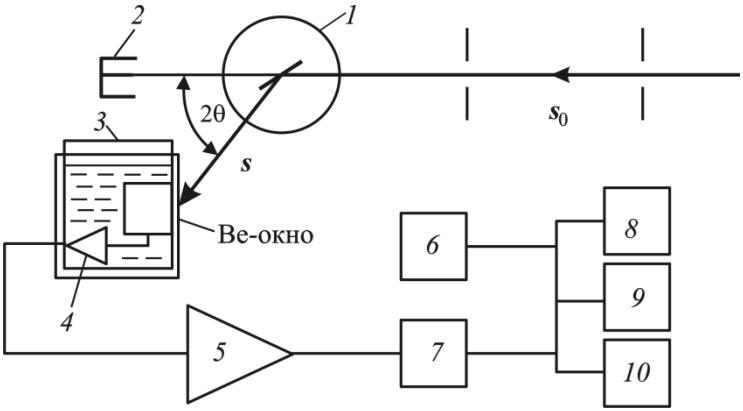


Рис. 9.141. Принципиальная схема энергодисперсионного дифрактометра-спектрометра:
1 – гониометр; *2* –ловушка; *3* – детектор; *4* – предварительный усилитель; *5* – главный усилитель; *6* – ЭВМ; *7* – многоканальный анализатор; *8* – дисплей; *9* – цифропечатающее устройство; *10* – графопостроитель

Первичный пучок рентгеновских лучей с непрерывным спектром падает на образец. Si (Li)-детектор располагается при постоянном угле 2θ по отношению к первичному пучку (обычно 2θ = = 10–30°). Детектор и предварительный усилитель находятся в сосуде Дьюара. Импульсы от детектора после усиления попадают в амплитудный анализатор (от 1024 до 4096 каналов), где разделяются по энергиям. Результаты представляются на экране дисплея, где дифракционные линии изображаются в виде ряда вертикальных штрихов, длина которых пропорциональна интенсивности.

Рассмотрим возникновение дифракционной картины для данного случая. Формула Вульфа–Брэгга имеет вид: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, а $\lambda = c/\nu$ (где c – скорость света; ν – частота), $E = h\nu = hc/\lambda$ (h – постоянная Планка). Подставив в формулу Вульфа–Брэгга энергию E вместо λ, получим $nhc/E = 2d_{hkl}\sin\theta$ или $hc/E = 2d_{HKL}\sin\theta$, откуда

$$d_{HKL} = \frac{hc}{2}\frac{1}{E\sin\theta} = \frac{6{,}198}{E\sin\theta}, \qquad (9.247)$$

где энергия E выражена в киловольтах. Таким образом, при постоянном угле регистрации 2θ каждому межплоскостному расстоянию отвечает определенная энергия квантов, которая растет с уменьшением межплоскостного расстояния. Очевидно, что волновой интервал непрерывного спектра (от λ_0 до λ_{max}) определяет регистрируемый диапазон межплоскостных расстояний.

При попадании первичного излучения на образец возможно возбуждение вторичного (флуоресцентного) излучения, которое дает на дифракционном спектре свою линию. Таким образом, регистрируемый спектр состоит из линий *дифракционного* и *флуоресцентного* спектров. Исключить флуоресцентную линию можно, изменив угол регистрации 2θ. При изменении этого угла линии дифракционного спектра сместятся, а линия флуоресцентного излучения останется на месте.

Возникновение дифракционной картины объясняется с использованием геометрической интерпретации интерференционного уравнения с помощью построения Эвальда в обратном пространстве (рис. 9.142).

Обратная решетка поликристалла с хаотической ориентацией зерен представляется совокупностью концентрических сфер, каждая из которых отвечает определенному вектору обратной решетки. Начальный узел обратной решетки 000 совпадает с центром сфер. При постоянном угле регистрации 2θ сферы Эвальда с радиусами $1/\lambda_1$, $1/\lambda_2$, $1/\lambda_3$, $1/\lambda_4$ и т.д. пересекают сферы узлов обратной решетки поликристалла в плоскости дифракции в точках *1*, *2*, *3*, *4*, расположенных на одной прямой. Тогда дифракционные лучи *S*, отвечающие длинам волн λ_1, λ_2, λ_3, λ_4,…(или энергиям E_1, E_2, E_3, E_4), идут в одном направлении и регистрируются детектором.

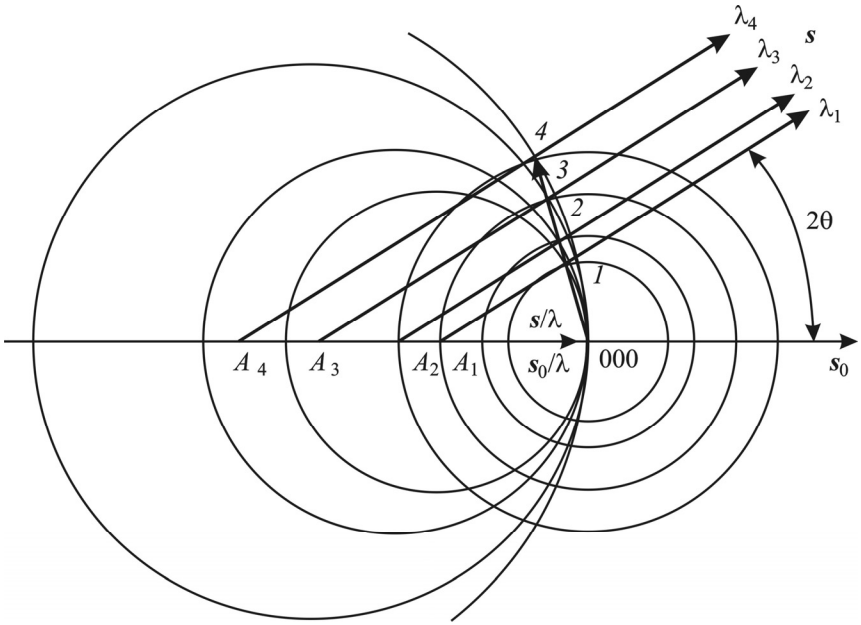


Рис. 9.142. Интерпретация возникновения дифракционной картины в энергодисперсионной дифрактометрии

Очевидно, что указанная прямая совпадает с нормалью N к поверхности плоского образца, расположенного под углом θ к первичному пучку, и в то же время совпадает с нормалями N_{hkl} к отражающим плоскостям (*hkl*) зерен. Таким образом, в данном случае в отражении принимают участие зерна, кристаллографические плоскости (*hkl*) которых параллельны поверхности образца. Это позволяет по изменению соотношений интенсивностей дифракционных максимумов получить данные о предпочтительной ориентации зерен (текстуре) и построить *обратные полюсные фигуры* (п. 9.8.3).

Поскольку энергетическое разрешение современного полупроводникового детектора составляет $\Delta E = (0{,}05 – 0{,}005)\ E$, то это соответствует дифрактограмме, снятой по точкам с шагом 0,5–1,0°. Этого недостаточно для исследования формы линий, но вполне достаточно для фазового анализа и измерения интегральной интенсивности.

Метод энергодисперсионной дифрактометрии очень экспрессен. При использовании синхротронного излучения дифрактограмма получается за 10–15 с, что позволяет исследовать кинетику фазовых превращений. Одновременно возможно определение элементного состава образца.

При интерпретации энергодисперсионных дифрактограмм следует иметь в виду существенно различную глубину проникновения в образец квантов различной энергии.

Преимущества энергодисперсионного дифрактометра: 1) экспрессность регистрации дифракционной картины; 2) возможность упрощения конструкций специальных приставок, работающих в экстремальных условиях; 3) высокий уровень автоматизации сбора и обработки экспериментальных данных; 4) возможность проведения элементного анализа состава образца одновременно с регистрацией дифракционной картины.

Особенности порошковой дифрактометрии на синхротронном излучении. Основные достижения порошковой дифрактометрии за последнее десятилетие связаны с компьютерной автоматизацией эксперимента, сглаживанием профиля линии и применением синхротронного излучения (СИ).

Преимущества СИ для порошковой дифракции определяются высокой интенсивностью излучения, простотой выбора излучения с необходимой длиной волны и практической параллельностью пучка. В обычной дифрактометрии используется узкий линейчатый источник и фокусирующая оптика, тогда как в дифрактометрии на СИ – широкий источник и параллельный пучок.

При дифракционных измерениях на СИ обычно стараются использовать схемы с вертикально расположенной дифракционной плоскостью. Поэтому, если измерения проводятся точечным детектором, а пучок падающих на образец рентгеновских лучей отбирается из центральной части пучка СИ, которая линейно поляризована в горизонтальной плоскости, то при угле между направлением поляризации первичного пучка и дифракционной плоскостью $\varphi = 90°$ поляризационный фактор всегда равен единице и не учитывается при определении интегральной интенсивности отражений. Однако при измерениях двумерными детекторами, которые очень часто используются в экспериментах на СИ, для большинства отражений эта схема не работает, даже если плоскость прием-

ного окна детектора перпендикулярна первичному пучку. В этих случаях для большинства регистрируемых рефлексов плоскость дифракции расположена под углом φ отличающимся от 90° и разным для разных рефлексов. При таких измерениях необходимо вычислять и учитывать поляризационный множитель для каждого отражения.

Оптическая схема рентгеновского дифрактометра на СИ приведена на рис. 9.143.

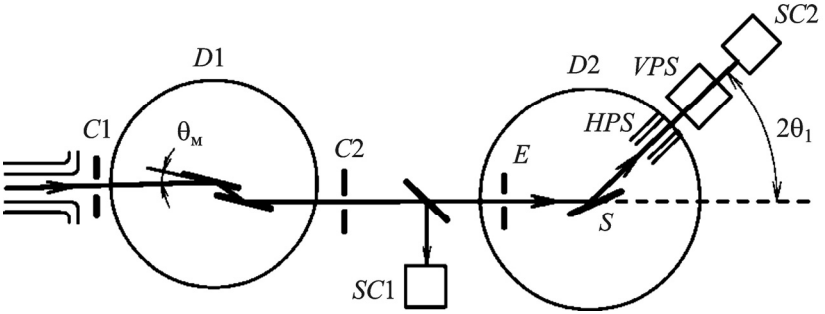


Рис. 9.143. Схема рентгеновского дифрактометра на синхротронном излучении

Используются два вертикальных гониометра *D*1 для Si (111) двухкристального монохроматора и *D*2 для порошкового дифрактометра. СИ с непрерывным спектром от накопительного кольца ограничивается системой щелей *C*1, выбор необходимой длины волны задается углом $\theta_м$ монохроматора. При изменении длины волны перенастройка дифрактометра *D*2 не требуется, поскольку положение и направление пучка почти не меняется и входная щель *E* для *D*2 меньше, чем пучок. Мониторинг интенсивности, т.е. контроль постоянства интенсивности монохроматического пучка, осуществляется измерением рассеяния от тонкой наклонной бериллиевой фольги посредством сцинтилляционного детектора *SC*1.

Образец *S* непрерывно вращается вокруг оси, перпендикулярной к его поверхности, для уменьшения статистических искажений из-за размеров зерен. В дифрагированном пучке устанавливаются горизонтальные щели Соллера *HPS* с угловой апертурой $\delta = 2\mathrm{arctg}(s/l)$, где s – расстояние между фольгами; l – длина тонких фольг (обычно $\delta \approx 0{,}2 \div 0{,}05°$), что определяет ширину дифракционной линии. Вертикальные щели Соллера *VPS* с апертурой ~2°

ограничивают горизонтальную расходимость пучка. Дифракционную картину получают с использованием (θ:2θ)-сканирования с максимальным углом 2θ~150°. Дифракционные линии регистрируются специальным высокоскоростным сцинтилляционным счетчиком *SC*2. Дифрактометр снабжен шаговыми двигателями, управляемыми персональным компьютером, которые используются также для сбора данных и их представления на графическом дисплее.

Экспериментальные установки с использованием СИ называют станциями. Некоторые параметры станции порошковой дифракции с параллельным пучком: расстояние от выхода СИ из накопительного кольца до входной щели *C*1 – 28 м, длина пути рентгеновских лучей в станции – 114 см, размеры первичного пучка на щели *C*1 – 15×3 мм, щели Соллера *VPS* 355×0,2 мм из аустенитной стали толщиной 0,05 мм, расстояние между образцом *S* и детектором *SC*2 – 59 см.

Важными особенностями дифракционной картины, регистрируемой на СИ с параллельным пучком, являются симметричный вид дифракционных линий для всей области сканирования и меньшая (в несколько раз) угловая ширина линий.

Применение монохроматора позволяет выбирать длины волн от 0,5 до 2,0 Å. Для материалов с высокой симметрией используют короткие длины волн, что приводит к увеличению числа отражений (по сравнению с CuK_α) без потери точности измерения положения линий. Например, для кремния применение рентгеновских лучей с длиной волны 1 Å дает возможность зарегистрировать 25 отражений в области углов до 2θ = 133° в сравнении с 12 отражениями на Cu K_α до 2θ = 160°.

Большое расстояние между образцом и детектором приводит к уменьшению флуоресцентного фона без потери интенсивности дифрагированного пучка. Вследствие более высокой интенсивности первичного пучка и меньшего фона отношение сигнал/фон имеет наивысшее возможное значение.

Еще большие возможности (прежде всего, существенное уменьшение времени съемки) достигаются применением двумерных детекторов в дифрактометрах на СИ.

Схема дифрактометра на СИ с параллельным пучком весьма привлекательна для прецизионного определения периодов решетки, поскольку характеризуется полным отсутствием систематиче-

ских ошибок из-за рентгеновской оптики. Это позволяет определять период решетки поликристаллов с погрешностью до $1{:}10^6$. Так, период решетки поликристаллического вольфрама относительно стандартного образца поликристалла кремния составляет $a_W = 3{,}165269\ (19)$ Å.

Некоторые применения дифрактометрии на СИ. Порошковый дифрактометр на СИ с параллельным пучком можно модифицировать для энергодисперсионной дифракции с высоким разрешением. Для этого используют сканирование по шагам монохроматора, что дает непрерывно изменяющийся набор монохроматических длин волн, облучающих образец, при этом образец и счетчик расположены в выбранном стационарном положении $\theta{:}2\theta$.

Энергетическое разрешение определяется монохроматором и коллимационной системой и оказывается на два порядка величины лучше, чем в обычном методе энергодисперсионной дифракции с твердотельным детектором. В качестве примера на рис. 9.144 приведена энергодисперсионная дифракционная картина для смеси порошков ZnO и Ni в области энергий 6,1÷22,7 кэВ, что соответствует значениям *d* в интервале 2,04÷0,546 Å. На дифрактограмме хорошо видны скачки поглощения для Ni и Zn.

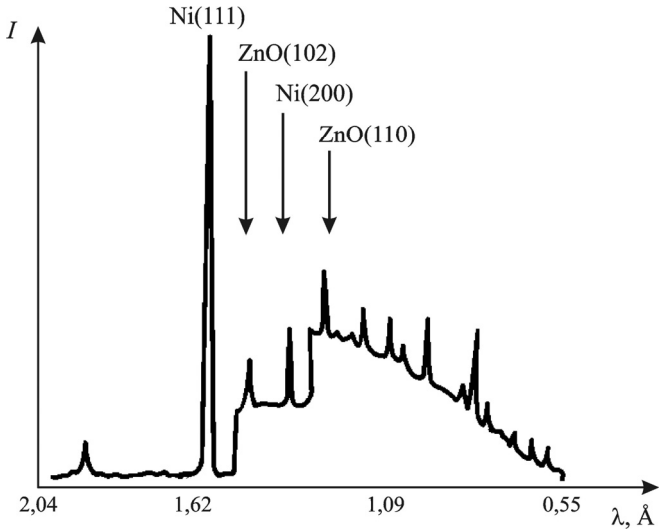


Рис. 9.144. Энергодисперсионная дифрактограмма порошкаZnO и Ni

На рис. 9.145 показан вид дифракционной картины при θ:2θ сканировании для смеси порошков ZnO и Ni при использовании длин волн с обеих сторон скачка поглощения никеля. Для длины волны несколько меньше скачка поглощения флуоресцентный фон значительно выше, и отношение сигнал/фон для линии Ni (111) уменьшается с 64 (для $\lambda > \lambda$ Ni K_α) до 0,6, а отношение интенсивностей линий Ni (111)/ZnO (102) уменьшается более чем в 3 раза.

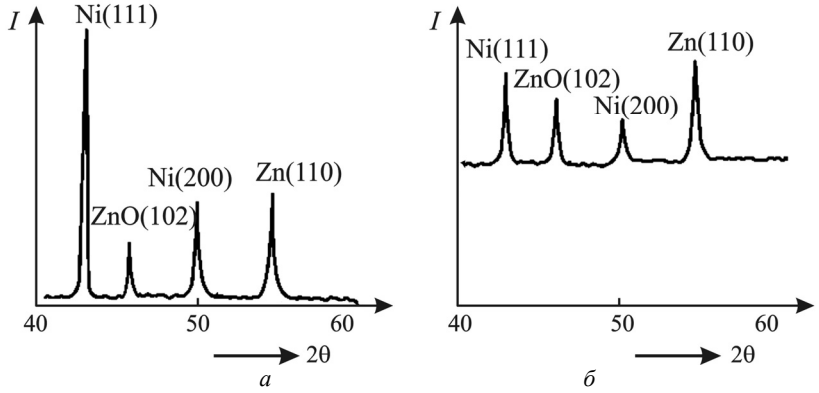


Рис. 9.145. Дифрактограмма порошка ZnO и Ni:
а – на излучении $\lambda = NiK_\alpha - 20$ эВ; *б* – на излучении $\lambda = NiK_\alpha + 20$ эВ

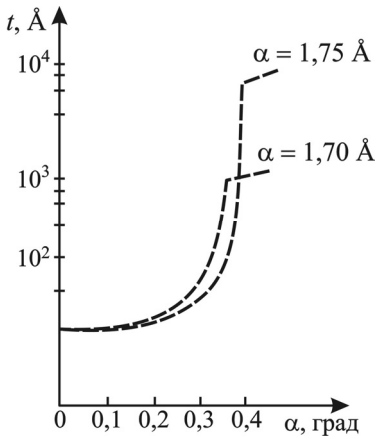


Рис. 9.146. Глубина проникновения рентгеновских лучей вблизи угла полного внешнего отражения

Легкость выбора длин волн в схеме порошкового дифрактометра на СИ обеспечивает уникальные возможности изучения аномального рассеяния рентгеновских лучей вблизи скачков поглощения.

Отсутствие необходимости корректировки K_α дублета, симметричная форма дифракционных линий, постоянная функция инструментального уширения и использование коротких длин волн делают возможным проведение трехмерного гармонического анализа формы дифракционной линии с высокой точностью.

Другое важное преимущество схемы с параллельным пучком состоит в том, что соотношение θ:2θ для образца и счетчика можно изменить без искажения профиля дифракционной линии. Это позволяет применять новые методы, в частности полезные для изучения структуры тонких пленок. Образец фиксируется под каким-либо углом θ, а сканирование по 2θ осуществляется только детектором, что эквивалентно схеме Зеемана–Болина.

Для изучения послойной структуры тонких пленок предложен метод с использованием скользящего пучка с углом $\alpha < \alpha_c$ (α_c – угол полного внешнего отражения), что позволяет получать дифракционную картину от верхних слоев толщиной от сотен до тысяч нм (рис. 9.146). Глубина проникновения резко увеличивается до 1000 Å для $\alpha > \alpha_c$.

9.5.7. Прецизионные методы определения периодов решетки

Понятие прецизионной области углов вводится следующим образом. Из формулы Вульфа–Брэгга $2d\sin\theta = \lambda$ следует, что погрешность в определении межплоскостного расстояния d, а следовательно, и любых параметров элементарной ячейки, зависит от точности данных о брэгговском угле θ и длине волны λ. Многие длины волн характеристического излучения известны с погрешностью 0,0005 %, так что периоды решетки нельзя определять с точностью, превышающей точность измерения длины волны.

После дифференцирования формулы Вульфа–Брэгга получим

$$|\Delta d/d| = \operatorname{ctg}\theta\,\Delta\theta, \qquad (9.248)$$

т.е. относительная погрешность в определении межплоскостного расстояния $|\Delta d/d|$ уменьшается с увеличением угла дифракции θ. Область углов $\theta > 60°$ называют *прецизионной*.

Увеличение точности достигается уменьшением случайных погрешностей измерений угла θ. Кроме случайных существуют также систематические погрешности, для их устранения необходимо определить источники этих погрешностей и провести экстраполяцию полученных результатов к углам $\theta = 90°$.

Одной из важнейших характеристик вещества является период кристаллической решетки. По периодам решетки вещества судят

об образовании, концентрации и типе твердого раствора, о наличии остаточных напряжений, определяют коэффициенты термического расширения и решают многие другие материаловедческие задачи. Поэтому необходимо измерять периоды решетки с предельно возможной точностью. Обычный рентгеновский метод порошков позволяет определять периоды решетки с погрешностью ~0,1 %. В настоящее время разработаны специальные *прецизионные* методы съемки и обработки результатов измерения рентгенограмм с погрешностью 0,01–0,001 %.

Для достижения максимальной точности в определении периодов решетки необходимо:

1) использовать дифракционные линии, лежащие в прецизионной области углов Вульфа–Брэгга;

2) применять точную экспериментальную технику для уменьшения погрешностей измерений;

3) использовать методы графической или аналитической экстраполяции.

Источники погрешностей в определении межплоскостных расстояний. Известно, что при проведении любых измерений распределение результатов измерений по числу измерений описывается статистической функцией распределения, которой при большом числе измерений в соответствии с центральной предельной теоремой теории вероятностей является нормальное или гауссовское распределение. Случайные и систематические погрешности измерений по-разному влияют на вид кривой распределения. При этом полуширина или дисперсия кривой плотности распределения, связанная со случайными погрешностями, определяет *прецизионность* метода. Систематические погрешности приводят к смещению максимума кривой плотности распределения и определяют *точность* метода. Таким образом, прецизионность является мерой отсутствия случайных ошибок, а точность – мерой отсутствия систематических ошибок.

При измерениях периодов решетки случайными погрешностями являются погрешности, обусловленные неточным измерением угла Вульфа–Брэгга θ дифракционной линии.

Систематические погрешности связаны с геометрией съемки и с погрешностями, обусловленными физическими факторами.

Определение периодов решетки по рентгенограммам.

Случайные погрешности измерений. При фотографическом методе регистрации дифракционной картины для определения угла θ измеряют расстояние между максимумами дифракционных линий. Погрешность отдельного измерения зависит от ширины этих линий – она тем меньше, чем меньше ширина дифракционных линий. Погрешность измерений зависит также от способа измерения: при измерениях с помощью масштабной линейки погрешность равна ±0,2 мм, при измерении на специальном приборе – компараторе – погрешность не превышает ± 0,01 мм.

Систематические погрешности измерений вызывают смещение дифракционных линий от положения, соответствующего истинному углу дифракции. При фотографическом методе съемки источники систематических ошибок определения межплоскостных расстояний разнообразны. К таким ошибкам относятся:

- погрешности, обусловленные неточным определением радиуса пленки и сжатием пленки при просушивании после фотообработки. Однако при расчете рентгенограммы необходим не радиус кассеты, на которой фотопленка располагалась во время съемки, а так называемый *эффективный радиус* пленки. Это связано с тем, что фотопленка в процессе фотообработки и сушки сжимается на 0,02–0,3 %. Применение асимметричной зарядки пленки позволяет определять эффективный радиус пленки с большой точностью (см. п. 9.5.5).
- *эксцентриситет образца* – небольшое смещение образца от центра камеры – устраняют точной юстировкой образца.
- *расходимость первичного пучка рентгеновских лучей*. Рассматривают расходимость в плоскости дифракции и перпендикулярно плоскости дифракции.
- *погрешность, обусловленная поглощением в образце*.
- *преломление рентгеновских лучей в образце*. Погрешность, обусловленная преломлением, невелика (~ 0,003 %). Поправку на преломление вносят в соответствии с выражением

$$a_{\text{испр}} = a_{\text{изм}} [1 + (\delta / \sin^2 \theta_{\text{изм}})]. \qquad (9.249)$$

Анализ систематических ошибок показывает, что наиболее существенным является смещение линий из-за поглощения рентгеновских лучей в образце.

Большинство ошибок уменьшается при увеличении угла θ, поэтому систематические погрешности устраняют (или существенно уменьшают) с помощью *экстраполяции* результатов измерений на угол θ = 90°.

Поскольку для кубических кристаллов $\Delta d/d = \Delta a/a$, то используют экстраполяцию значений параметров решетки для нескольких линий с θ > 80°.

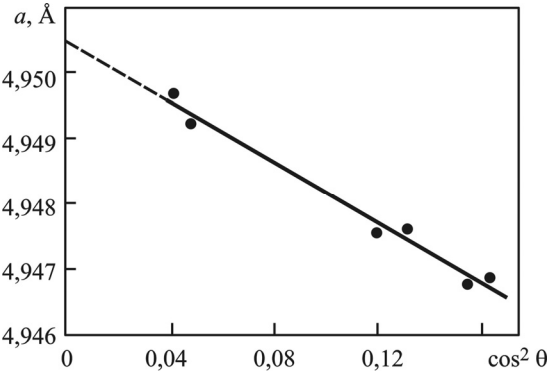


Рис. 9.147. Графическая экстраполяция для свинца (при 298 К)

Для проведения экстраполяции необходимо знать вид экстраполяционных функций, т.е. функциональную зависимость погрешности от угла θ. Для линий с углами θ > 60° хорошие результаты получаются при использовании экстраполяционной функции $\varphi(\theta) = k\cos^2\theta$ (рис. 9.147).

Наилучшие результаты для θ ≥ 30° дает применение экстраполяционной функции $\varphi(\theta) = \frac{1}{2}(\cos^2\theta/\theta + \cos^2\theta/\sin\theta)$.

При исследовании кристаллических веществ, относящихся к средним сингониям (тетрагональной, гексагональной, ромбоэдрической), необходимо определять два периода (*a* и *c*). Поэтому из всех отражений для построения экстраполяционных графиков отбирают те, для которых межплоскостное расстояние зависит только от периода *a* – с индексами типа *HK*0 или от *c* – с индексами 00*L*. По найденным значениям d_{HKL} нужно построить две прямые: одну для периода *a*, другую – для *c*.

Аналитическая экстраполяция методом наименьших квадратов (метод Когена). Этот метод устраняет систематические ошибки, связанные с поглощением и эксцентриситетом, и случайные ошибки путем использования метода наименьших квадратов.

Погрешность в области θ > 60° линейно зависит от $\cos^2\theta$ и представляется приближенной формулой:

$$\Delta d/d = D'\cos^2\theta, \qquad (9.250)$$

где D' – постоянная величина для данной рентгенограммы при $\theta > 60°$. Возводя в квадрат, логарифмируя и дифференцируя уравнение Вульфа–Брэгга, получаем $2\Delta d/d = -\Delta(\sin^2\theta)/\sin^2\theta$, и с учетом соотношения (9.249) имеем $2D'\cos^2\theta = -\Delta(\sin^2\theta)/\sin^2\theta$ или

$$\Delta(\sin^2\theta) = \pm D \sin^2 2\theta, \qquad (9.251)$$

где $D = D'/2$, а погрешность может иметь любой знак.

Для кубических кристаллов, подставляя в выражение для квадратичной формы значение $1/d^2$ из формулы Вульфа–Брэгга, получим $\sin^2\theta = A(H^2 + K^2 + L^2)$, где $A = \lambda^2/(4a^2)$. Поскольку $\sin^2\theta$ определяется с погрешностью $\Delta(\sin^2\theta)$, то

$$\sin^2\theta = A(H^2 + K^2 + L^2) + D \sin^2 2\theta \qquad (9.252)$$

или

$$\sin^2\theta = \alpha A + \delta D, \qquad (9.253)$$

где $\alpha = (H^2 + K^2 + L^2)$ и $\delta = \sin^2 2\theta$.

Полученное уравнение связывает известное значение α с экспериментально определяемым значением θ при условии, что присутствуют только систематические погрешности. Поскольку имеются также и случайные погрешности, то для данной i дифракционной линии соотношение (9.252) запишется как

$$\alpha_i A + \delta_i D - \sin^2\theta_i = \varepsilon_i \quad \text{или} \quad \sin^2\theta_i = \alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i, \qquad (9.254)$$

где ε_i – случайная погрешность.

Используя данные для n измеренных линий ($n > 2$), имеем решение системы уравнений (9.253) методом наименьших квадратов (см. п. 9.14).

Метод Когена легко распространяется и на некубические кристаллы. Например, для гексагональной решетки система (9.254) имеет вид:

$$\alpha_i A + \gamma_i C + \delta_i D = \sin^2\theta_i, \qquad (9.255)$$

где $\alpha = H^2 + H K + K^2$, $\gamma = L^2$, $A = \lambda/(3a^2)$, $C = \lambda/(4c^2)$. Отсюда следует, что для гексагональной решетки составляется система трех нормальных уравнений.

При использовании экстраполяционной функции ($\cos^2\theta/\theta + \cos^2\theta/\sin\theta$) число нормальных уравнений увеличивается на одно, например, для ромбической сингонии находим

$$\alpha_i A + \beta_i B + \gamma_i C + \delta_i D + \varepsilon_i E = \sin^2\theta_i, \qquad (9.256)$$

где $\alpha = H^2$, $\beta = K^2$, $\gamma = L^2$, $\delta = \sin^2 2\theta$, $\varepsilon = \sin^2 2\theta/\theta + \sin^2 2\theta/\sin\theta$. Для нахождения коэффициентов A, B, C, D, E следует составить систему из пяти нормальных уравнений.

В методе Когена аналитическая экстраполяция с использованиием наименьших квадратов применяется для оценки величины A, которая нелинейно связана с оцениваемым параметром – периодом решетки a, что в общем случае дает смещенную оценку величины a. Для получения несмещенной оценки параметра решетки желательно применение *нелинейного метода наименьших квадратов*.

Как и в случае с графической экстраполяций, в методе Когена используют разные экстраполяционные функции, каждая из которых не устраняет всех видов систематических погрешностей.

Метод отношения правдоподобия (*LRM*-метод от английского – likelihood relation method),позволяя решить вопрос об устранении всех систематических ошибок, пригоден как при фотографическом, так и при дифрактометрическом методе регистрации дифракционной картины. Многократно измеряется положение, по крайней мере, трех дифракционных линий. В результаты измерений вносят все возможные поправки на систематические погрешности. Из данных каждого измерения вычисляют периоды решетки и результаты сравнивают. Если вычисленные значения периода a_0 согласуются, то это означает, что все систематические погрешности устранены. Для проверки этого положения служит специальный тест, который сводится к графическому построению функции $W(a_0)$, где

$$W(a_0) = \sum_i n_i \ln[1 + (\bar{\psi}_i - \theta_i)2/s_i^2], \qquad (9.257)$$

n_i – число промеров каждой линии; ψ_i – измерение i-го дифракционного угла; $\bar{\psi}_i$ – среднее из n_i измерений истинного, но неизвестного угла θ_i; $s_i^2 = \sum(\psi_i - \bar{\psi})^2/n_i$ – дисперсия ψ_i. Минимум функции $W(a_0)$ определяет величину a_0, являющуюся максимально правдоподобной оценкой периода решетки.

Метод фокусирующей съемки плоских массивных образцов. Камера рентгеновской обратной съемки – камера КРОС – удобна для исследования плоских образцов. Съемку проводят на многосекторную кассету, что дает возможность получить рентгенограммы не-

скольких образцов на одной пленке. Схема фокусировки приведена на рис. 9.148.

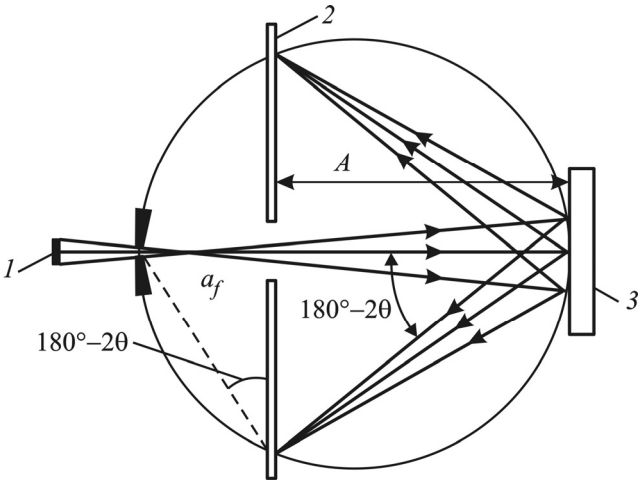


Рис. 9.148. Схема фокусировки в камере КРОС: *1* – проекция фокуса; *2* – фотопленка; *3* – образец

Условием точной фокусировки является расположение щели, отражающей поверхности образца и дифракционных линий на одной окружности. Так как обычно образец плоский, а фокусирующая окружность касается образца только в одной точке, это условие выполняется лишь приближенно.

Из рис. 9. 148 нетрудно найти условие фокусировки:

$$l = A\,\mathrm{tg}\,(180° - 2\theta) \quad \text{и} \quad a_f = l\,\mathrm{tg}\,(180° - 2\theta), \qquad (9.258)$$

где a_f – расстояние между щелью и пленкой; A – расстояние между пленкой и образцом; $2l$ – расстояние между симметричными дифракционными линиями. Отсюда получаем условие фокусировки:

$$a_f = A\,\mathrm{tg}^2(180° - 2\theta) = A\,\mathrm{tg}^2 2\theta. \qquad (9.259)$$

При данном расстоянии образец–пленка точность определения угла дифракции зависит от угла дифракции, точности его измерения и точности измерения расстояния образец–пленка. Поэтому расстояние образец–пленка определяется экспериментально: на один из секторов многосекторной кассеты снимается отражение от эталонного образца, период решетки которого известен с большой точностью.

Описываемый метод эффективен при измерении периодов решетки образцов, дающих узкие хорошо расщепленные линии. Метод позволяет определить периоды решетки с точностью до $2 \div 5 \cdot 10^{-3}$ % и регистрировать изменения периодов образцов одной серии.

Определение периодов решетки по дифрактограммам. Основное преимущество дифрактометрической регистрации при определении периодов – возможность построения профиля дифракционной линии. Обычно профиль строят методом шагового сканирования. Это дает возможность исследовать как образцы с совершенной структурой, дающие узкие линии с расщепленными дублетами $K_{\alpha_1,\,\alpha_2}$, так и образцы с размытыми линиями. При анализе таких линий определяют угол θ_c (рис. 9.149), соответствующий центру тяжести дифракционной линии, по формуле

$$\theta_c = \sum_i I(\theta_i)\,\theta_i \Big/ \sum_i I(\theta_i)\,. \qquad (9.260)$$

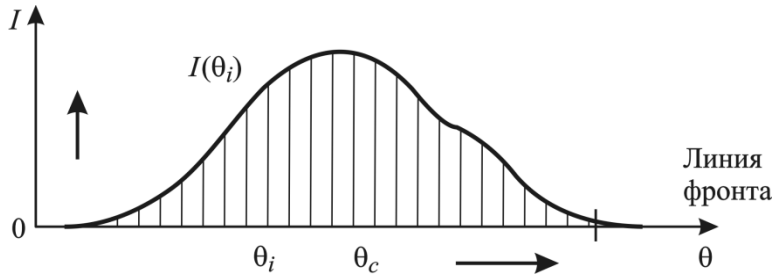


Рис. 9.149. К вычислению абсциссы центра тяжести профиля дифракционной линии

За начало отсчета угла θ обычно принимают угол θ_1 – угол, где линия переходит в фон (интенсивность в этой точке составляет менее 1 % от максимальной). В этом случае для определения d_{HKL} используют длину волны, соответствующую центру тяжести спектрального распределения $\lambda_c \approx (2\lambda_K)$:

$$\lambda_c \cong (2\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}})/3\,. \qquad (9.261)$$

Использование центра тяжести пика позволяет аналитически учесть влияние инструментальных искажений дифрактометра на

положение линий (табл. 9.19), однако и при дифрактометрическом анализе применение экстраполяционных функций позволяет повысить точность определения периода (например, $\varphi(\theta) = k\cos^2\theta$).

При прецизионном определении периода решетки обязательно следует термостатировать образец или учитывать влияние термического расширения, так как точность, достигаемая даже на стандартной аппаратуре, часто выше, чем изменение периода при колебании температуры образца в процессе съемки на 1–2°.

Метод Бонда является безаберационным дифракционным методом прецизионного определения периодов решетки совершенного монокристалла. Метод основан *на измерении углов не между дифракционными максимумами, а между двумя симметричными отражающими положениями кристалла* (рис. 9.150).

Если использовать широкую щель детектора, то исключаются ошибки, связанные со смещением образца из центра гониометра, поглощением рентгеновских лучей и определением положения нуля детектора. Если определяется $\theta_{I_{\max}}$ и для расчетов используется $\lambda_{I_{\max}}$, равна нулю и поправка на дисперсию.

Это позволяет на порядок повысить точность определения углов дифракции по сравнению с наиболее точными из приведенных выше методов (относительная погрешность определения периода решетки $\Delta a/a \sim 10^{-6}$).

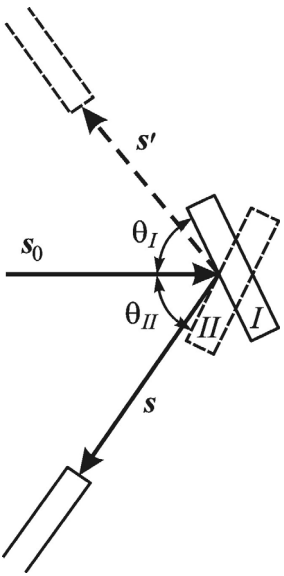


Рис. 150. Схема, иллюстрирующая метод Бонда

Некоторые применения прецизионного определения периодов решетки.

Определение температурных коэффициентов термического расширения. Температурный коэффициент термического расширения α – одна из немногих термодинамических величин, доступная непосредственному измерению. Поскольку α определяется фонон-фононными, электрон-фононными, электрон-электронными и магнитными взаимодействиями в кристалле, α существенно зависит от

состава кристалла (в том числе от содержания малых примесей), а для кристаллов некоторых составов может иметь не только разные величины, но и неодинаковые знаки в различных температурных интервалах.

Температурные коэффициенты термического расширения можно определять из температурной зависимости периодов решетки. Коэффициент термического расширения кристаллов с кубическими решетками изотропен, кристаллов средних и низших сингоний – анизотропен.

Экспериментально наблюдаемые температурные зависимости периодов решетки описываются степенными рядами вида

$$a_T = a_0[1 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3 + \alpha_4 T^4 + \cdots]. \qquad (9.262)$$

Так, для α-урана (ромбическая сингония) температурные зависимости представлены уравнениями:

$$a_T = a_{27^\circ\mathrm{C}}\,(1 + 17{,}2 \cdot 10^{-6} T + 30{,}8 \cdot 10^{-9} T^2);$$

$$b_T = b_{27^\circ\mathrm{C}}\,(1 - 9{,}2 \cdot 10^{-6} T + 40{,}4 \cdot 10^{-9} T^2 - 67{,}5 \cdot 10^{-12} T^3);$$

$$c_T = c_{27^\circ\mathrm{C}}\,(1 + 45{,}0 \cdot 10^{-6} T - 34 \cdot 10^{-9} T^2 + 5 \cdot 10^{-12} T^3),$$

где T – температура, °C.

Вычисленные из этих уравнений коэффициенты термического расширения значительно различаются для трех кристаллографических направлений, что определяет аномальное поведение α-урана при нагреве.

Метод рентгеновской дифференциальной дилатометрии. Это прямой метод измерения концентрации вакансий – по разности теплового расширения кристалла (дилатометрия) и сопутствующего изменения периода решетки a_T (опыты Симмонса и Баллуффи). На рис. 9.151 представлены данные для алюминия.

Если кристалл состоит из N атомов и средний объем элементарной ячейки равен $V_{\text{яч}} = a^3$, то при наличии термических вакансий N_v объем кристалла равен $V = V_{\text{яч}}(N + N_v)$ и $\Delta V/V = c_v + \Delta V_{\text{яч}}/V_{\text{яч}}$, где c_v – концентрация вакансий. Из последнего выражения следует, что[1]

$$c_v = 3(\Delta L/L - \Delta a/a). \qquad (9.263)$$

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. П. 2.1.6.

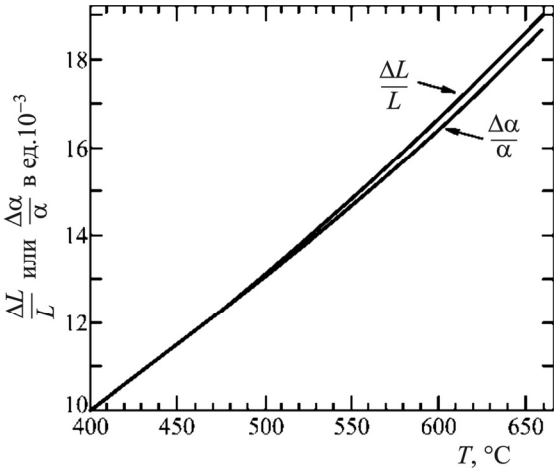


Рис. 9.151. Зависимость относительного изменения длины ($\Delta L/L$) и параметра решетки ($\Delta a/a$) при нагревании монокристалла алюминия

Таким образом, разность между относительным удлинением кристалла и относительным изменением параметра решетки позволяет определить концентрацию вакансий вблизи температуры плавления. Для Cu ($T_{пл} = 1356$ K) $c_v = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$, а для Al ($T_{пл} = 933$ K) $c_v = 9{,}4 \cdot 10^{-4}$. Определение концентрации вакансий методом рентгеновской дифференциальной дилатометрии возможно только при концентрации вакансий $c_v > 10^{-5}$, причем главное ограничение связано с относительной погрешностью определения параметра решетки ($\Delta a/a \sim 10^{-5}$) тогда как для дилатометрии $\Delta L/L \sim 10^{-7}$. В перспективе возможно за счет рентгеновской интерферометрии в монокристаллах относительную погрешность довести до $\sim 10^{-9}$.

Метод аннигиляции позитронов позволяет определять концентрацию вакансий и при комнатной температуре (см. гл. 10).

Одно из основных применений метод прецизионного определения параметров решетки находит в анализе остаточных напряжений (макронапряжений).

9.6. Рентгенографическое определение макронапряжений

В процессе формоизменения при изготовлении детали или полуфабриката либо весь объем, либо поверхностные слои материа-

лаиспытывают воздействие внешних сил. Эти воздействия сопровождаются пластической деформацией, при этом повышается предел упругости, изменяются и другие физические и физико-механические свойства материала.

Если обозначить W – работа, деформации, Q – тепло, выделяющееся при деформировании тела, то, как показывает опыт, в случае пластической деформации $W > Q$. Таким образом, часть работы деформирования остается в теле и затрачивается на повышение внутренней энергии. Избыток энергии деформированного тела по отношению к исходному состоянию $\Delta U = W - Q$ называется *энергией остаточных напряжений*. С увеличением степени деформации повышается внутренняя энергия материала, искажается кристаллическая структура, изменяются свойства: материал упрочняется, понижается сопротивление коррозии, увеличивается скорость диффузии и фазовых превращений, понижается плотность, появляется анизотропия свойств, связанная с предпочтительной ориентацией кристаллов.

9.6.1. Классификация внутренних напряжений

В основу классификации напряжений, предложенной Давиденковым, положены те объемы, в пределах которых они уравновешиваются (табл. 9.19).

Таблица 9.19

Классификация внутренних напряжений

Тип напряжений	Область уравновешивания	Рентгеновский эффект
Макронапряжения (напряжения I-го рода) Микронапряжения (напряжения II-го рода) Статические искажения (напряжения III-го рода)	Объем всего образца, мм Отдельные кристаллы, мкм Группы атомов 1 – 1000 Å	Смещение дифракционных линий Уширение дифракционных линий Уменьшение интегральной интенсивности

Макронапряжения (напряжения первого рода – σ^{I}) уравновешиваются в макроскопических объемах (в пределах детали или конструкции); *микронапряжения* (напряжения второго рода – σ^{II}) уравновешиваются в микрообъемах (в пределах группы зерен); *статические искажения* (напряжения третьего рода – σ^{III}) уравно-

вешиваются в ультрамикроскопических объемах (в пределах одного зерна или его фрагмента).

Напряжения всех трех родов связаны между собой, и каждое из напряжений является причиной или следствием напряжений «соседних» родов.

Макронапряжения могут привести к хрупкому разрушению металла, дополнительной пластической деформации (короблению), увеличению склонности к растрескиванию от коррозии, к образованию трещин при закалке и сварке. В то же время, существование в поверхностном слое изделия сжимающих остаточных напряжений снижает чувствительность материала к концентраторам напряжений и повышает сопротивление усталости.

Напряжения I рода изменяют твердость металла (хотя и незначительно) и повышают предел усталости, если их знак противоположен знаку напряжений, вызываемых внешней нагрузкой.

Таким образом, остаточные напряжения оказывают не только негативное влияние на поведение материала в условиях эксплуатации, но в отдельных случаях и позитивное.

Типичное распределение напряжений в поликристаллическом материале показано на рис. 9.152.

Для показанной на рисунке области поликристалла напряжения I рода, или макронапряжения, однородны и отвечают уровню σ^{I}. Каждому из показанных на рисунке зерен отвечает свой уровень напряжений II рода – σ^{II}, или микронапряжений. Напряжения III рода – σ^{III} изменяются при переходе от одного участка зерна к другому

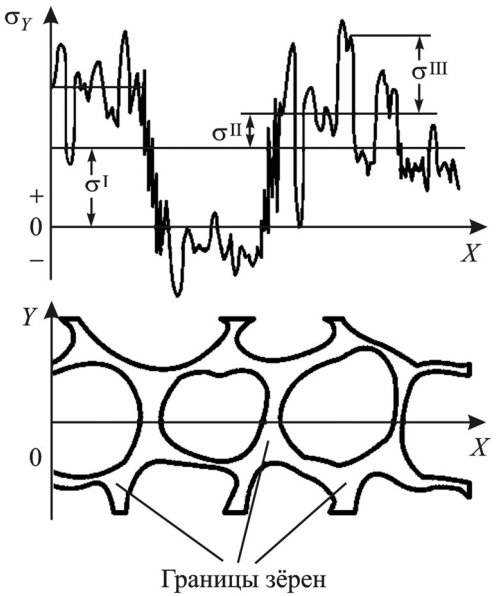


Рис. 9.152. Внутренние напряжения I, II и III рода в поликристаллическом материале

и обусловливают флуктуации напряжения относительно среднего уровня. Равновесие микронапряжений означает, что в пределах любого микрообъема материала, включающего несколько зерен, каждому зерну, в котором внутреннее напряжение равно ($\sigma^{I} + \sigma^{II}$), соответствует зерно, в котором напряжение равно ($\sigma^{I} - \sigma^{II}$). Тогда среднее напряжение для этого микрообъема равно σ^{I}, то есть усреднение микронапряжений в объеме нескольких соседних зерен приводит к величине действующего в этом объеме макронапряжения.

Напряжения III рода, по классификации Давиденкова, уравновешиваются на межатомном уровне, где понятия теории упругости неприменимы. По этой причине вместо термина «напряжения III рода» в настоящее время используются представления о статических искажениях решетки.

Напряжения разных типов приводят к различным изменениям дифракционного спектра, что позволяет изучать внутренние напряжения рентгеновскими методами. Макронапряжения вызывают сдвиг дифракционных линий, особенно заметный под большими брэгговскими углами. Микронапряжения приводят к увеличению угловой ширины дифракционных линий. Наибольшее изменение ширины линий также наблюдается при больших брэгговских углах. Остаточные напряжения III рода или нарушения правильной периодичности в расположении атомов в кристалле (смещений атомов) приводят к уменьшению интегральной интенсивности дифракционных линий и увеличению диффузного фона.

9.6.2. Принципы рентгеновского метода измерения остаточных напряжений

Рентгеновский метод определения остаточных напряжений I-го рода основывается на том, что упругая деформация кристаллической решетки связана с изменением ее межплоскостных расстояний и приводит к угловому сдвигу рентгеновских линий. При измерении углового положения рентгеновских линий объект исследования сохраняется целым и можно проводить измерения в любой точке поверхности объекта, так как базу измерений можно сделать достаточно малой.

Следует указать на одно существенное различие между рентгеновским и механическим методами измерения напряжений.

Рентгеновская дифракционная линия формируется в результате суммарного отражения от тех кристаллографических плоскостей, для которых выполняется условие Вульфа–Брэгга. Таким образом, все расчеты, проведенные на основании измерения угловых положений рентгеновских линий, дают сведения о напряженном состоянии только определенным образом ориентированных зерен поликристаллического агрегата. С помощью же механических методов измеряется средняя величина деформации для всех зерен металла. Поэтому результаты, получаемые рентгеновскими и механическими способами, не всегда совпадают.

Рентгеновский метод определения макронапряжений имеет свои специфические недостатки, из которых основной связан с ограничением исследования поверхностным слоем образца.

Серьезные трудности возникают при чрезмерно больших размерах зерен, приводящих к усилению флуктуаций интенсивности при регистрации профиля рентгеновской линии, что снижает точность определения ее углового положения. (В некоторых случаях это затруднение можно преодолеть при использовании суммирующего возвратно-поступательного движения образца в процессе рентгеновской съемки.)

В случае исследования образцов, подвергнутых холодной деформации или закалке, вследствие искажения решетки и дробления субструктуры угловая ширина рентгеновских линий значительно возрастает и становится трудно определить положение пика.

В реальных конструкциях одноосное напряженное состояние (одноосное сжатие или растяжение) реализуется весьма редко, и это обстоятельство необходимо учитывать при решении задачи по определению остаточных напряжений.

Учитывая, что деформация, измеряемая рентгеновским методом, относится к поверхностному слою толщиной ~10 мкм, в пределах которого в связи с близостью поверхности нормальные напряжения – σ_3 – в значительной мере релаксируют, при определении остаточных макронапряжений рентгеновским методом, как правило, рассматривают плосконапряженное состояние. Строго говоря, даже при такой толщине исследуемого слоя величина σ_3 не равна нулю. Однако ошибка, вносимая таким допущением, не пре-

вышает 1÷2 %. В случае необходимости можно определить и компоненту σ_3.

Рентгенографическое измерение напряжений основывается на экспериментальном рентгенографическом определении деформаций, а соответствующие напряжения получают расчетным путем.

9.6.3. Методы расчета макронапряжений

Метод $\sin^2\psi$. Рассмотрим плоский изотропный поликристаллический образец, который находится в плосконапряженном состоянии (см. глава 4)

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad (9.264)$$

причем главные напряжения σ_1 и σ_2 совпадают с осями X_1, X_2 (рис. 9.153).

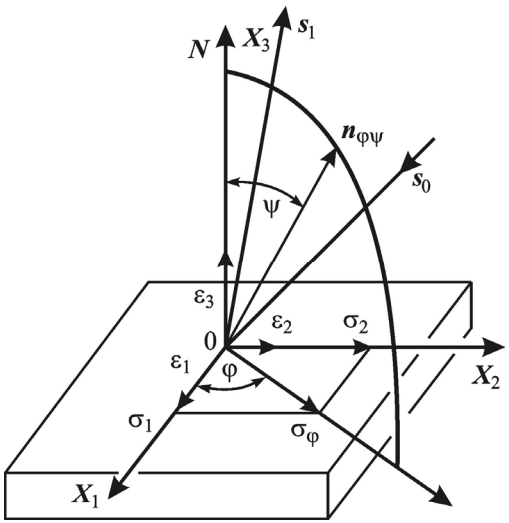


Рис. 9.153. Геометрия дифракции в рентгеновском методе определения макронапряжений (***N*** – нормаль к поверхности образца; σ_1, σ_2 – главные напряжения; ε_1, ε_2, ε_3 – главные деформации; $\boldsymbol{s}_0$, $\boldsymbol{s}_1$ – первичный и отраженный пучки)

У тензора деформаций $\boldsymbol{\varepsilon}$ главные деформации ε_1, ε_2, ε_3 совпадают с осями X_1, X_2, X_3.

В матричном обозначении $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{S}\boldsymbol{\sigma}$, где $\mathbf{S}$ − матрица коэффициентов податливости. Тогда

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\sigma_1}{E} - \nu\dfrac{\sigma_2}{E} \\ \dfrac{\sigma_2}{E} - \nu\dfrac{\sigma_1}{E} \\ -\nu\dfrac{\sigma_1}{E} - \nu\dfrac{\sigma_2}{E} \end{pmatrix}, \tag{9.265}$$

где ν – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга.

Деформация $\varepsilon_{\varphi\psi}$ в направлении, заданном сферическими углами φ и ψ, имеет вид

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \tilde{n}_{\varphi\psi}\, \varepsilon\, n_{\varphi\psi}\,, \tag{9.266}$$

где $\tilde{n}_{\varphi\psi}$ и $n_{\varphi\psi}$ – матрица-строка и матрица-столбец с компонентами $\cos\varphi\sin\psi$, $\sin\varphi\sin\psi$, $\cos\psi$. Теперь

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = (\cos\varphi\cdot\sin\psi \quad \sin\varphi\cdot\sin\psi \quad \cos\psi) \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi\cdot\sin\psi \\ \sin\varphi\cdot\sin\psi \\ \cos\psi \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{\sin^2\psi}{E}(\sigma_1 - \nu\sigma_2)\,\cos^2\varphi + \frac{\sin^2\psi}{E}(\sigma_2 - \nu\sigma_1)\,\sin^2\varphi - \frac{\nu\cos^2\psi}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) =$$

$$= \frac{1+\nu}{E}\sin^2\psi\,(\sigma_1\cos^2\varphi + \sigma_2\sin^2\varphi) - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)\,. \tag{9.267}$$

Таким образом,

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_\varphi\,\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)\,, \tag{9.268}$$

где

$$\sigma_\varphi = \sigma_1\cos^2\varphi + \sigma_2\sin^2\varphi. \tag{9.269}$$

Если экспериментально определены $\varepsilon_{\varphi\psi}$ для нескольких значений ψ, то график зависимости $\varepsilon_{\varphi\psi}$ от $\sin^2\psi$ является линейным

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = a + b\sin^2\psi, \tag{9.270}$$

где

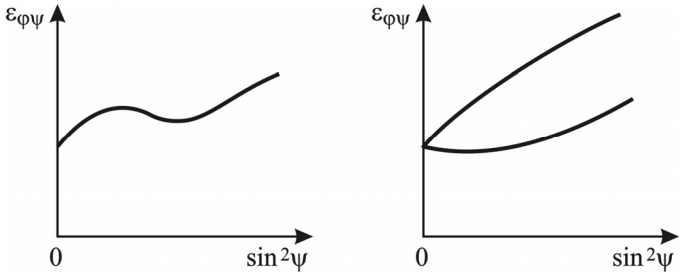
$$a = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)\,, \tag{9.271}$$

$$b = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_1\cos^2\varphi + \sigma_2\sin^2\varphi)\,, \tag{9.272}$$

что позволяет определить σ_1 и σ_2.

Нелинейность и расщепление в $\sin^2\psi$-методе. При рентгенографическом определении остаточных напряжений $\sin^2\psi$-методом в

некоторых материалах, например в рельсовых сталях, наблюдается *нелинейный* характер в зависимости $\varepsilon_{\varphi\psi} = f(\sin^2\psi)$, что нельзя объяснить экспериментальными неточностями (рис. 9.154,*а*).



а *б*

Рис. 9.154. Нелинейность (*а*) и расщепление (*б*) в $\sin^2\psi$-методе

Подробный анализ этого явления привел к заключению, что это связано с более сложным напряженным состоянием образца. Компонента σ_3 на поверхности образца равна нулю, но в глубине образца σ_3 может иметь значения отличные от нуля, т.е. существует градиент компоненты σ_3 по глубине образца со средним значением равным нулю. Поскольку рентгеновские лучи проникают вглубь образца, то необходимо рассматривать объемное напряженное состояние

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \langle\sigma_3\rangle \end{pmatrix}, \qquad (9.273)$$

где $\langle\sigma_3\rangle$ – среднее значение σ_3 на глубине проникновения рентгеновских лучей.

В некоторых случаях вместо линейной зависимости $\varepsilon_{\varphi\psi} = f(\sin^2\psi)$ наблюдается *расщепление* (рис. 9.154, *б*), когда точки для φ_0, ψ и для $\varphi = \varphi_0 + 180$, ψ лежат на разных кривых ψ_+ и ψ_-. Анализ показал, что этот эффект связан с необходимостью учета компонентов σ_{13} и σ_{23} (тангенциальных составляющих напряжения), т.е.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & \sigma_{13} \\ 0 & \sigma_2 & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \langle\sigma_3\rangle \end{pmatrix}. \qquad (9.274)$$

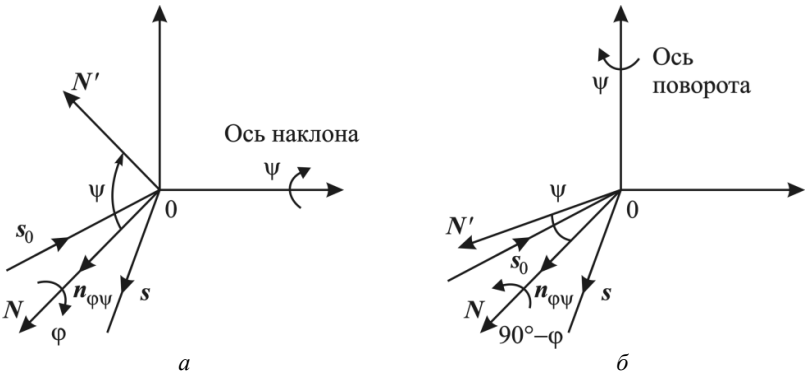
Обобщенный подход к расчету тензоров напряжений и деформации. В общем случае соотношение между любым измеренным значением относительной деформации и компонентами тензора деформации определяется с помощью так называемого фундаментального уравнения:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = (\cos\varphi \sin\psi \;\; \sin\varphi \sin\psi \;\; \cos\psi) \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi \sin\psi \\ \sin\varphi \sin\psi \\ \cos\psi \end{pmatrix} =$$

$$= \varepsilon_{11}\cos^2\varphi \sin^2\psi + \varepsilon_{12} \sin 2\varphi \sin^2\psi + \varepsilon_{22} \sin^2\varphi \sin^2\psi +$$

$$+ \varepsilon_{13}\cos\varphi \sin 2\psi + \varepsilon_{23} \sin\varphi \sin 2\psi + \varepsilon_{33}\cos^2\psi, \qquad (9.275)$$

где $\varepsilon_{\varphi\psi}$ – измеренная деформация в направлении, определяемом углами φ и ψ, а ε_{11}, ε_{12}, ε_{22}, ε_{13}, ε_{23} и ε_{33} – компоненты тензора в системе координат образца $X_1X_2X_3$, показанной на рис. 9.153. В уравнении сдвиг брэгговского угла или изменение межплоскостного расстояния рассматриваются для каждой ориентации образца (φ, ψ), где φ – определяет угол вращения вокруг нормали $\boldsymbol{N}$ к плоскости образца, а ψ – угол наклона, достигаемый либо путем ω-вращения на Ω-дифрактометре, либо ψ-вращением на Ψ-дифрактометре (рис. 9.155).



а *б*

Рис. 9.155. Геометрия дифракции для Ψ- (*а*) и Ω- (*б*) дифрактометров, предназначенных для измерения макронапряжений

В Ω-дифрактометре нормаль $\boldsymbol{N}$ к плоскости образца лежит в плоскости отражения, содержащей $\boldsymbol{s}_0$ и $\boldsymbol{s}$, но условия фокусировки

по Брэггу–Брентано не выполняются. В Ψ-дифрактометре нормаль ***N*** к плоскости образца не лежит в плоскости отражения, но условия фокусировки по Брэггу–Брентано выполняются, поскольку в данном случае плоскость отражения является *неэкваториальным сечением* сферы фокусировки (см. п. 9.5.6), радиус которой равен $R_г/(2\sin\theta\cos\psi)$.

Поскольку рентгеновское излучение проникает на некоторую глубину, то измеряется деформация $<\varepsilon_{\varphi\psi}>$, усредненная по толщине слоя, участвующего в формировании отраженного пучка ***s***. Тогда уравнение (9.275) нужно записать в следующем виде:

$$<\varepsilon_{\varphi\psi}>=<\varepsilon_{11}>\cos^2\varphi\sin^2\psi+<\varepsilon_{12}>\sin2\varphi\sin^2\psi+$$
$$+<\varepsilon_{22}>\sin^2\varphi\sin^2\psi+<\varepsilon_{13}>\cos\varphi\sin2\psi+$$
$$+<\varepsilon_{23}>\sin\varphi\sin2\psi+<\varepsilon_{33}>\cos^2\psi, \qquad (9.276)$$

где $<\varepsilon_{ij}>$ задается следующим выражением:

$$<\varepsilon_{ij}>=\int\varepsilon_{ij}e^{-z/\tau}dz\,/\int e^{-z/\tau}dz\,. \qquad (9.277)$$

Глубина слоя половинного ослабления рентгеновских лучей τ для Ψ- и Ω-дифрактометров имеет вид

$$\tau_\psi=\sin\theta\cos\psi/(2\mu)$$
$$\tau_\omega=(\sin^2\theta-\sin^2\psi)/(2\mu\sin\theta\cos\psi), \qquad (9.278)$$

где μ – линейный коэффициент поглощения рентгеновского излучения с длиной волны λ.

В изотропной упругой среде напряжение σ_{ij} и деформация ε_{ij} связаны следующими выражениями:

$$\sigma_{ij}=[E/(1+\nu)]\{\varepsilon_{ij}+[\nu/(1-2\nu)](\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}+\varepsilon_{33})\delta_{ij}\},$$
$$\varepsilon_{ij}=[(1+\nu)/E]\sigma_{ij}-(\nu/E)(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33})\delta_{ij}, \qquad (9.279)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера.

Из уравнения (9.276) следует, что $<\varepsilon_{\varphi\psi}>$ является степенной функцией тригонометрических функций углов φ и ψ, т.е. $<\varepsilon_{\varphi\psi}>$ выражается через $\sin^n\psi$ или через $\sin(n\varphi)$ и $\cos(n\varphi)$, что и составляет основу так называемых дифференциального и интегрального методов измерения тензора деформаций. Развитие ψ-дифференциального и φ-интегрального методов позволило оценить деформации

$(\varepsilon_{ij})^0$ и их градиенты $(\varepsilon_{ij})^{(n)} = d^n\varepsilon_{ij}/dz^n$ в поверхностных слоях образца. Этот метод заключается в разложении $<\varepsilon_{ij}(z)>$ в ряд Тейлора, как функции глубины z, т.е.

$$<\varepsilon_{ij}> = \varepsilon_{ij}(z=0) + \sum_n [d^n\varepsilon_{ij}(0)/dz^n\, \tau^n. \qquad (9.280)$$

ψ-дифференциальный метод. Уравнение (9.275) можно переписать в следующем виде:

$$<\varepsilon_{\varphi\psi}> = \alpha_\varphi + \beta_\varphi \sin^2\psi + \gamma_\varphi \sin 2\psi, \qquad (9.281)$$

где

$$\alpha_\varphi = <\varepsilon_{33}>$$

$$\beta_\varphi = <\varepsilon_{11}>\cos^2\varphi + <\varepsilon_{22}>\sin^2\varphi + <\varepsilon_{12}>\sin 2\varphi - <\varepsilon_{33}>, \qquad (9.282)$$

$$\gamma_\varphi = <\varepsilon_{13}>\cos\varphi + <\varepsilon_{23}>\sin\varphi.$$

Измеряя $<\varepsilon_{\varphi\psi}>$ для положительных и отрицательных величин ψ, например $-45° < \psi < +45°$, получаем выражения:

$$(a_+)_{\varphi\psi} = [<\varepsilon_{\varphi\psi}>_{\psi>0} + <\varepsilon_{\varphi\psi}>_{\psi<0}]/2 = \alpha_\varphi + \beta_\varphi \sin^2\psi,$$
$$(a_-)_{\varphi\psi} = [<\varepsilon_{\varphi\psi}>_{\psi>0} - <\varepsilon_{\varphi\psi}>_{\psi<0}]/2 = \gamma_\varphi \sin|2\psi|. \qquad (9.283)$$

Коэффициенты α_φ и β_φоцениваются по методу наименьших квадратов из графика зависимости $(a_+)_{\varphi\psi}$ от $\sin^2\psi$. Коэффициент γ_φ получают из графика зависимости $(a_-)_{\varphi\psi}$ от $\sin|2\psi|$. При $\gamma_\varphi = 0$, уравнение (9.281) описывает $\sin^2\psi$-метод.

φ-интегральный метод. Так как глубина слоя половинного поглощения τ (9.278) зависит только от угла наклона образца ψ, можно считать, что $<\varepsilon_{\varphi\psi}>$ является функцией угла φ. Используя соотношения $2\cos^2\varphi = 1 + \cos 2\varphi$ и $2\sin^2\varphi = 1 - \cos 2\varphi$, из уравнения (9.275) получаем:

$$<\varepsilon_{\varphi\psi}> = (A_0)_\psi/2 + (A_1)_\psi \cos\varphi + (A_2)_\psi \cos 2\varphi + (B_1)_\psi \sin\varphi + (B_2)_\psi \sin 2\varphi, \qquad (9.284)$$

где

$$(A_0)_\psi = [<\varepsilon_{11}> + <\varepsilon_{22}>]\sin^2\psi + 2<\varepsilon_{33}>\cos^2\psi,$$
$$(A_1)_\psi = <\varepsilon_{13}>\sin 2\psi,$$
$$(A_2)_\psi = (1/2)[<\varepsilon_{11}> - <\varepsilon_{22}>]\sin^2\psi, \qquad (9.285)$$
$$(B_1)_\psi = <\varepsilon_{23}>\sin 2\psi,$$
$$(B_2)_\psi = <\varepsilon_{12}>\sin^2\psi.$$

Уравнение (9.284) представляет собой ряд Фурье, коэффициенты которого определяются из соотношений:

$$(A_n)_\psi = (1/\pi) \int <\varepsilon_{\varphi\psi}> \cos(n\varphi)\, d\varphi,$$
$$(B_n)_\psi = (1/\pi) \int <\varepsilon_{\varphi\psi}> \sin(n\varphi)\, d\varphi, \qquad (9.286)$$

когда деформации $<\varepsilon_{\varphi\psi}>$ измеряются в диапазоне углов φ от 0 до 2π.

В табл. 9.20 приведены величины остаточной деформации $<\varepsilon_{ij}>$ и остаточных напряжений $<\sigma_{ij}>$, рассчитанных с использованием уравнения (9.279) и упругих констант E = 188 ГПа и ν = 0,312 для отражения (310) и E = 222 ГПа и ν = 0,277 для отражения (210) стального рельса.

Таблица 9.20

Пример расчета тензоров деформации и напряжений

Метод расчета	Деформация	Напряжения
φ-интегральный метод – отражение (310)	$\begin{pmatrix} 0{,}17 & -0{,}69 & -4{,}47 \\ & -8{,}61 & 0{,}91 \\ & & 2{,}17 \end{pmatrix} \times 10^{-4}$	$\begin{pmatrix} -72 & -10 & -64 \\ & -198 & 13 \\ & & -43 \end{pmatrix}$ МПа
ψ-дифференциальный метод – отражение (310)	$\begin{pmatrix} 0{,}81 & -1{,}99 & -5{,}79 \\ & -10{,}22 & 0{,}54 \\ & & 2{,}09 \end{pmatrix} \times 10^{-4}$	$\begin{pmatrix} -75 & -29 & -83 \\ & -234 & 8 \\ & & -67 \end{pmatrix}$ МПа
φ-интегральный метод – отражение (211)	$\begin{pmatrix} 0{,}60 & -0{,}05 & -4{,}79 \\ & -7{,}26 & 0{,}19 \\ & & 0{,}37 \end{pmatrix} \times 10^{-4}$	$\begin{pmatrix} -58 & 1 & -83 \\ & -194 & 3 \\ & & -62 \end{pmatrix}$ МПа

В общем случае необходимо учитывать микроструктуру поликристаллического образца, обладающего анизотропией упругих свойств.

9.6.4. Учет структуры и анизотропии упругих свойств поликристалла

Закон Гука в обобщенной форме для монокристалла имеет вид

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad \text{или} \quad \varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl}, \qquad (9.287)$$

где коэффициенты жесткости C_{ijkl} и податливости S_{ijkl} образуют тензоры четвертого ранга[1].

[1] Физическое материаловедение.– М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.5.4

Для описания распределения зерен в поликристалле используют функцию распределения ориентировок (ФРО), которая определяет относительную объемную долю кристаллитов с ориентацией $g(\varphi, \theta, \psi)$, где φ, θ, ψ – эйлеровские углы, связывающие системы координат образца и кристалла[1].

Теперь усреднение свойств по ориентациям приводит к

$$\overline{\sigma}_{ij} = \int C_{ijkl}(g)\varepsilon_{kl} f(g)\mathrm{d}g \quad \text{или} \quad \overline{\varepsilon}_{ij} = \int S_{ijkl}(g)\sigma_{kl} f(g)\mathrm{d}g. \quad (9.288)$$

Модель Ройсса. Если поликристалл состоит из пластиноподобных зерен (рис. 9.156,*а*), каждое из которых находится в равнонапряженном состоянии (σ = const), то

$$\varepsilon_{ij} = \int S_{ijkl}(g)\,\sigma_{kl}\, f(g)\,\mathrm{d}g = \overline{S}^{\mathrm{R}}_{ijkl}\,\sigma_{kl}, \quad (9.289)$$

где $\overline{S}^{\mathrm{R}}_{ijkl} = \int S_{ijkl}(g)\, f(g)\,\mathrm{d}g$.

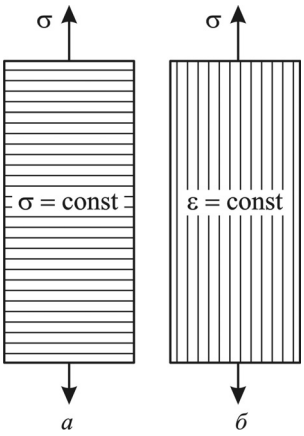


Рис. 9.156. Микроструктура поликристалла:
а – пластиноподобные зерна;
б – карандашеподобные зерна

Модель Фойгта. Если поликристалл состоит из карандашеподобных зерен (рис. 9.156,*б*), каждое из которых находится в равнодеформированном состоянии (ε = const), то

$$\sigma_{ij} = \int C_{ijkl}(g)\varepsilon_{kl} f(g)\mathrm{d}g = C^{\mathrm{V}}_{ijkl}\,\varepsilon_{kl}, \quad (9.290)$$

где $C^{\mathrm{V}}_{ijkl} = \int C_{ijkl}(g)\, f(g)\,\mathrm{d}g$.

В действительности зерна чаще бывают равноосными. Хилл предложил рассчитывать среднее из этих двух величин:

$$\overline{S}^{\mathrm{H}}_{ijkl} = \frac{1}{2}\left\{\overline{S}^{\mathrm{R}}_{ijkl} + [\overline{C}^{\mathrm{V}}_{ijkl}]^{-1}\right\} \text{ Хилл } (S), \quad (9.291)$$

$$\overline{C}^{\mathrm{H}}_{ijkl} = \frac{1}{2}\left\{\overline{C}^{\mathrm{V}}_{ijkl} + [\overline{S}^{\mathrm{R}}_{ijkl}]^{-1}\right\} \text{ Хилл } (C). \quad (9.292)$$

Усреднение по Хиллу обычно оказывается ближе всего к реальным величинам свойств в поликристаллах (рис. 9.157).

[1] Там же. П. 1.6.2.

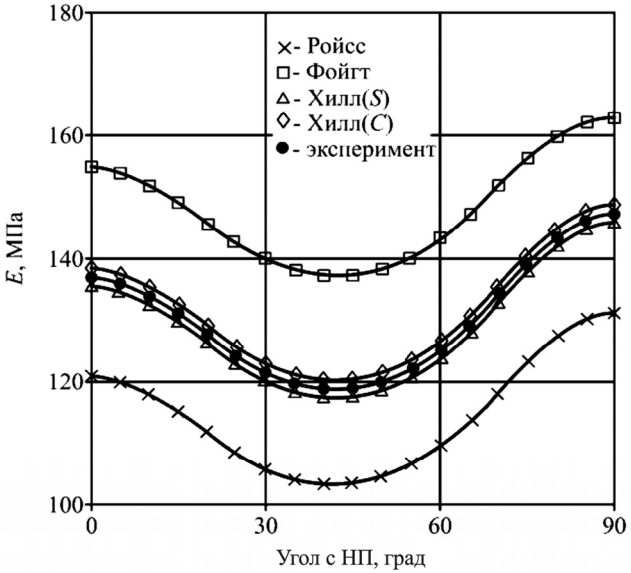


Рис. 9.157. Сопоставление расчетных и измеренных зависимостей изменения модуля Юнга в плоскости прокатанного медного листа (НП – направление прокатки)

Рентгеновские константы упругости. Поскольку рентгенографически находятся межплоскостные расстояния для определенных плоскостей (*hkl*), то для расчета макронапряжений вводят *рентгеновские упругие постоянные*

$$s_2(hkl) = 2[(1+\nu)/E]^{hkl}, \quad s_1(hkl) = (-\nu/E)^{hkl}. \qquad (9.293)$$

Теперь соотношение (8.281) принимает вид

$$\varepsilon_{\varphi\psi}(hkl) = \frac{1}{2} s_2(hkl)[(\varepsilon_{11}\cos^2\varphi + \varepsilon_{12}\sin 2\varphi + \varepsilon_{22}\sin^2\varphi)\sin^2\psi + (\varepsilon_{13}\cos\varphi + \varepsilon_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi + \varepsilon_{33}\cos^2\psi] + s_1(hkl)(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33})]. \qquad (9.294)$$

Для металлов кубической сингонии в приближении Фойгта:

$$s_1^{\mathrm{V}} = \frac{s_{11}(2s_{11}+2s_{12}-s_{44}) + s_{12}(3s_{44}-4s_{12})}{2s_{44}+6(s_{11}-s_{12})}, \qquad (9.295)$$

$$\frac{1}{2}s_2^{\mathrm{V}} = \frac{5(s_{11}-s_{12})s_{44}}{2s_{44}+6(s_{11}-s_{12})}, \tag{9.296}$$

а в приближении Ройсса:

$$s_1^{\mathrm{R}} = s_{12} + \Gamma\left(s_{11}-s_{12}-\frac{1}{2}s_{44}\right), \tag{9.297}$$

$$\frac{1}{2}s_2^{\mathrm{R}} = s_{11}-s_{12}-3\Gamma\left(s_{11}-s_{12}-\frac{1}{2}s_{44}\right), \tag{9.298}$$

где

$$\Gamma = \frac{h^2k^2+k^2l^2+l^2h^2}{(h^2+k^2+l^2)^2}. \tag{9.299}$$

Таблица 9.21

Рентгеновские константы упругости s_1 и $1/2s_2$ для кубических металлов и сплавов (10^{-3} ГПа$^{-1}$)

Материал	Отражающая плоскость	Константы упругости	Расчет по теории			Эксперимент
			Фойгт	Ройсс	Нирфельд	
Al	(420)	s_1	– 4,81	– 5,04	– 4,92	–5,34
		$1/2s_2$	18,67	19,31	18,96	20,04
Ni	(420)	s_1	– 1,20	– 1,85	– 1,52	– 1,28
		$1/2s_2$	5,42	7,40	6,41	6,20
Ni	(313)	s_1	– 1,20	– 1,13	– 1,16	– 1,18
		$1/2s_2$	5,42	5,20	5,31	5,45
Cu	(400)	s_1	– 2,22	– 6,18	– 4,20	– 4,06
		$1/2s_2$	9,00	20,88	14,94	13,30
W	(222)	s_1	– 0,72	– 0,72	– 0,72	– 0,77
		$1/2s_2$	3,24	3,24	3,24	3,06
Сталь 0,39 % C	(220)	s_1	– 1,21	– 1,28	– 1,25	– 1,30
		$1/2s_2$	5,52	5,72	5,62	5,52
α-латунь	(400)	s_1	– 2,25	–6,57	–4,41	–3,82
		$1/2s_2$	9,20	22,17	15,70	15,1

Согласно теории Ройсса упругие константы, используемые в рентгеновских методах измерения макронапряжений, зависят от кристаллографического направления. Экспериментальные величины упругих постоянных s_1 и $1/2s_2$ лежат в интервале между значе-

ниями, вычисленными с использованием приближений Фойгта и Ройсса. Поэтому для расчета напряжений обычно используют среднее арифметическое (правило Нирфельда) или среднее взвешенное значение упругих констант s^{V} и s^{R}:

$$s^{N} = \frac{1}{2}\left(2s^{V} + s^{R}\right). \qquad (9.300)$$

В табл. 9.21 и 9.22 приведены значения рентгеновских констант упругости для некоторых кубических и гексагональных металлов.

Таблица 9.22

Рентгеновские константы упругости s_1 и 1/2 s_2 для гексагональных металлов (10^{-3} ГПа$^{-1}$)

Металл	Константы упругости	Фойгт	Ройсс						
			(100)	(302)	(123)	(012)	(114)	(104)	(006)
α-Ti	s_1	2,70	3,20	3,09	2,93	2,60	2,50	2,17	1,86
	1/2 s_2	11,14	12,61	12,31	11,83	10,86	10,57	9,61	8,72
α-Zr	s_1	3,30	3,14	3,47	3,75	3,74	3,64	3,08	2,35
	1/2 s_2	13,34	13,05	13,99	14,73	14,57	14,24	12,48	10,20
Mg	s_1	6,34	6,28	6,57	6,80	6,67	6,53	5,82	4,91
	1/2 s_2	28,3	27,86	28,80	29,54	29,30	28,91	26,88	24,23
Be	s_1	0,14	0,22	0,18	0,14	0,10	0,097	0,105	0,13
	$1/2s_2$	3,29	3,61	3,46	3,29	3,10	3,07	3,03	3,05

Учет анизотропии упругих свойств поликристаллических материалов с текстурой требует дополнительного специального рассмотрения.

9.7. Рентгенографический анализ уширения дифракционных линий

В результате пластической деформации исходные зерна материала разбиваются на более мелкие блоки – ячейки, повернутые друг относительно друга на малые углы (от 20′ до 1–5°), причем блоки (размер которых при больших степенях деформации становится порядка 10^{-8} м) оказываются упруго напряженными, а границы между блоками насыщены дислокациями.

Ширина и форма дифракционных линий определяется физическими факторами – *физическое уширение* – и геометрией съемки – *геометрическое* или *инструментальное уширение*. Поскольку эти эффекты сказываются при достаточно больших углах θ, необходимо учитывать дублетность спектральных линий $K_{\alpha_1,\,\alpha_2}$.

Разделение дифракционных линий K_{α_1} и K_{α_2}. Поскольку регистрируемая на дифрактометре дифракционная линия является наложением независимых линий K_{α_1} и K_{α_2}, необходимо выделить компоненту K_{α_1}. Компоненты K_{α_1} и K_{α_2} смещены друг относительно друга на *междублетное расстояние* δ(2θ), которое получают после дифференцирования формулы Вульфа–Брэгга:

$$\delta(2\theta) = 2(\lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1})\,\mathrm{tg}\theta/\lambda_{\alpha_1}. \qquad (9.301)$$

Графическое разделение методом Речингера. Метод Речингера основан на следующих предположениях.

1. Распределение интенсивности линий K_{α_1} и K_{α_2} описывается одной и той же функциональной зависимостью $I_\alpha(2\theta)$.

2. Интенсивности линий I_{α_1} и I_{α_2} относятся как 2 : 1.

3. Линия K_{α_2} смещена относительно линии K_{α_1} на междублетное расстояние δ(2θ).

Если $I_{\alpha_1}(2\theta)$ – функция, выражающая распределение интенсивности линии α_1, то суммарная функция $I_{\alpha_1,\alpha_2}(2\theta)$, представляющая распределение интенсивности в наложенных кривых $I_{\alpha_1}(2\theta)$ и $I_{\alpha_2}(2\theta - \delta)$, имеет вид:

$$I_{\alpha_1,\alpha_2}(2\theta) = I_{\alpha_1}(2\theta) + I_{\alpha_2}(2\theta - \delta). \qquad (9.302)$$

Деление дублета начинают с точки *A* с абсциссой $2\theta_1$ пересечения интерференционной кривой с линией фона (рис. 9.158).

Для этой точки $I_{\alpha_2}(2\theta - \delta) = 0$, и поэтому $I_{\alpha_1,\alpha_2}(2\theta) = I_{\alpha_1}(2\theta)$. Это положение верно до угла $2\theta_1 + \delta$, т.е. в интервале углов от $2\theta_1$ до $2\theta_1 + \delta$ (см. точку *B*). Экспериментальная кривая на этом участке

определяется только распределением интенсивности линии K_{α_1}. На основании этого можно построить кривую $I_{\alpha_2}(2\theta - \delta)$.

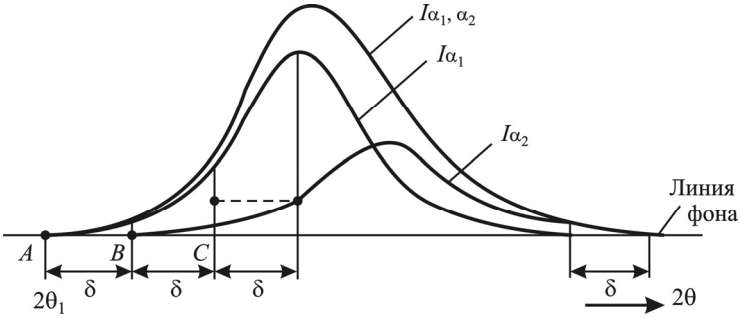


Рис. 9.158. Разделение дублета методом Речингера

Разделим абсциссу под экспериментальной кривой на равные отрезки. Для каждой точки такого разбиения в интервале на отрезке *AB* измеряют ординаты $I_{\alpha_1}(2\theta)$, делят их пополам и откладывают эти величины на расстоянии $\delta(2\theta)$. Такая операция продолжается до точки *B*. После этой точки кривая $I_{\alpha_1,\alpha_2}(2\theta)$ представляет собой наложение кривых $I_{\alpha_1}(2\theta)$ и $I_{\alpha_2}(2\theta - \delta)$. Тогда в интервале *BC* вычитают из ординат экспериментальной кривой уже построенные по интервалу *AB* ординаты $I_{\alpha_1}(2\theta)$, после чего достраивают кривую для линии K_{α_2}. Ординаты этой кривой вновь вычитают из суммарной кривой, и полученные величины откладывают на расстояниях $\delta(2\theta)$. Таким образом, получают полное разделение кривых дублета K_{α_1,α_2}.

Основной источник ошибок в методе Речингера – предположение об ограниченности экспериментального профиля линии. По мере разделения линии (перемещение по графику слева направо) ошибки накапливаются, и кривая имеет все более несимметричный вид.

Метод Гангули является аналитическим методом разделения дублета. Распределение интенсивности экспериментальной кривой $I_э(2\theta)$, заданной на интервале Δ, записывается в виде

$$I_э(2\theta) = I_1(2\theta) + r\, I_1(2\theta - \delta), \qquad (9.303)$$

где $I_1(2\theta)$ и $rI_1(2\theta - \delta)$ – распределение интенсивности линий K_{α_1} и K_{α_2} соответственно, а $r \sim 1/2$.

После разложения в ряд Фурье соотношения (9.303) связь между коэффициентами разложения имеет вид

$$C_n = C_{n1} + r\, C_{n1}\, e^{2\pi i n \frac{\delta}{\Delta}} \qquad (9.304)$$

или, вводя действительные и мнимые коэффициенты разложения, имеем

$$\begin{gathered} A_n + iB_n = (A_{n1} + iB_{n1}) \times \\ \times [1 + r\, \cos(2\pi n\delta/\Delta) + ir\, \sin(2\pi i\, \delta/\Delta)]. \end{gathered} \qquad (9.305)$$

Сравнивая коэффициенты разложения левой и правой частей соотношения 9.305, получим систему уравнений

$$\begin{cases} A_n = A_{n1}\, p_n - B_{n1}\, q_n, \\ B_n = A_{n1} q_n + B_{n1}\, p_n, \end{cases} \qquad (9.306)$$

где $p_n = 1 + r\, \cos(2\pi n\, \delta/\Delta)$, $q_n = r\, \sin(2\pi i\, \delta/\Delta)$.

Решая систему уравнений 9.306, находим коэффициенты разложения для K_{α_1} компоненты:

$$A_{n1} = \frac{A_n p_n + B_n q_n}{p_n^2 + q_n^2}, \quad B_{n1} = \frac{-A_n q_n + B_n p_n}{p_n^2 + q_n^2}. \qquad (9.307)$$

Метод Гангули позволяет уточнить параметр r. Для этого для данного значения r, используя коэффициенты разложения A_{n1} и B_{n1}, с помощью обратного преобразования Фурье вычисляют $I(2\theta)$ и, сравнивая с $I_э(2\theta)$, находят невязку $R = \sum [I_n(2\theta) - I_{nэ}(2\theta)]^2$. Оптимальное значение r соответствует минимуму $R(r)$.

9.7.1. Метод аппроксимации

Как отмечалось выше, ширина и форма дифракционной линии определяются геометрическими и физическими факторами. Если функция $g(x)$ описывает форму дифракционной линии эталона (ин-

струментальное уширение), $f(x)$ – физическое уширение, то форма регистрируемой дифракционной линии – $h(x)$ является сверткой функций $g(x)$ и $f(x)$

$$h(x) = g(x) \otimes f(x) = \int g(x')\, f(x - x')\, \mathrm{d}x'. \qquad (9.308)$$

Поскольку экспериментально определяются функции $h(x)$ и $g(x)$, то для выявления физического уширения в методе аппроксимации используется подбор различных функций. Обычно это функции типа $\mathrm{e}^{-\alpha x^2}$, $\dfrac{1}{1+\alpha x^2}$ или $\dfrac{1}{(1+\alpha x^2)^2}$. Первая из этих функций наиболее острая, т.е. наиболее быстро падает при росте координаты x.

Если функции $g(x)$, $f(x)$ и $h(x)$ – нормированные, то их интегральные полуширины равны соответственно $b = \int g(x)\,\mathrm{d}x$, $\beta = \int f(x)\,\mathrm{d}x$ и $B = \int h(x)\,\mathrm{d}x$. Задаваясь видом функций $g(x)$ и $f(x)$, можно найти связь между b, β и B. Действительно, если $g(x)$ и $f(x)$ есть функции Гаусса $g(x) = \mathrm{e}^{-k_2 x^2}$ и $f(x) = \mathrm{e}^{-k_1 x^2}$, то

$$b^2 + \beta^2 = B^2. \qquad (9.309)$$

Если $g(x)$ и $f(x)$ являются функциями Коши $g(x) = (1 + k_2 x^2)^{-1}$, $f(x) = (1 + k_1 x^2)^{-1}$, то

$$b + \beta = B. \qquad (9.310)$$

В табл. 9.23 приведены соотношения для различных аппроксимирующих функций.

Таблица 9.23

Соотношения для интегральных полуширин аппроксимирующих функций

$g(x)$	$f(x)$	Связь между b, B и β
$\mathrm{e}^{-k_2 x^2}$	$\mathrm{e}^{-k_1 x^2}$	$\beta/B = \sqrt{1 - b^2/B^2}$
$(1 + k_2 x^2)^{-2}$	$(1 + k_1 x^2)^{-1}$	$\beta/B = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{4b}{B} + \sqrt{3\frac{b}{B} + 1}\right)$
$(1 + k_2 x^2)^{-1}$	$(1 + k_1 x^2)^{-2}$	$\beta/B = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - b/B}\right)$
$(1 + k_2 x^2)^{-1}$	$(1 + k_1 x^2)^{-1}$	$\beta/B = 1 - b/B$
$(1 + k_2 x^2)^{-2}$	$(1 + k_1 x^2)^{-2}$	$B = \dfrac{(b+B)^2}{(b+B)^3 + bB}$

Графики зависимости β/B от b/B для некоторых видов функций $g(x)$ и $h(x)$ изображены на рис. 9.159.

Уширение дифракционных линий, как отмечалось выше, происходит из-за мелкодисперсности и микродеформаций (см. п. 9.4.7). При экспериментальном определении B и b предварительно необходимо провести разделение K_α-дублета. Если форма линии выбрана и величина β определена, то величины D_{hkl} и $\langle \Delta d/d \rangle$ определяют из соотношений (9.123) и (9.125) соответственно:

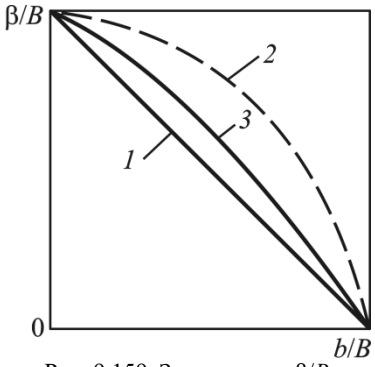


Рис. 9.159. Зависимость β/B от b/B для разных видов аппроксимирующих функций:
1 – $(1 + kx^2)^{-1}$ и $(1 + kx^2)^{-1}$;
2 – $e^{-k_1 x^2}$ и $e^{-k_2 x^2}$;
3 – $(1 + k_1 x^2)^{-1}$ и $(1 + k_1 x^2)^{-2}$

$$\beta = \Delta(2\theta) = \frac{k\lambda}{D_{hkl}\cos\theta}$$

и $$\beta = \Delta(2\theta) = 4\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \mathrm{tg}\theta\,. \quad (9.311)$$

Вычисление D_{hkl} и $\langle \Delta d/d \rangle$ по формулам (9.311) проводят в тех случаях, когда влияние альтернативного фактора отсутствует или незначительно. Онако, если уширение (β) вызвано мелкодисперсностью и микронапряжениями одновременно, то возникает вопрос о разделении β на две компоненты: $\beta_д$ – размытие, вызванное мелкодисперсностью, и $\beta_и$ – микродеформациями (микроискажениями).

Пусть $f_д(x)$ описывает форму дифракционной линии образца, состоящего из ненапряженных блоков малого размера, а $f_и(x)$ – форму линии образца, в котором присутствуют только микродеформации. Тогда физическое уширение $f(x)$ регистрируемой дифракционной линии является сверткой функций $f_д(x)$ и $f_и(x)$:

$$f(x) = f_д(x) \otimes f_и(x) = \int f_д(x')\, f_и(x - x')\, \mathrm{d}x'\,. \quad (9.312)$$

Раздельное определение $\beta_д$ и $\beta_и$ облегчается тем, что они поразному зависят от угла θ.

Используя ширины дифракционных линий β_1 и β_2, полученные для двух линий под разными углами θ_1 и θ_2, можно определить D_{hkl}

и $\langle \Delta d/d \rangle$, если заранее выбрать вид аппроксимирующих функций для $f_д(x)$ и $f_и(x)$. Пусть, например, обе они являются функциями Коши, тогда получим $\beta = \beta_д + \beta_и$, откуда

$$\beta \cos\theta = \lambda/D_{hkl} + 4\langle \Delta d/d \rangle \sin\theta. \qquad (9.313)$$

Если построить зависимость $\beta\cos\theta$ от $\sin\theta$ для разных порядков отражения, то получим прямую линию, причем отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает величину λ/D_{hkl}, а наклон прямой определяет $\langle \Delta d/d \rangle$.

Когда $f_д(x)$ и $f_и(x)$ являются функциями Гаусса, следует строить зависимость $\beta^2\cos^2\theta$ от $\sin^2\theta$. О правильности выбора вида функций $f_д(x)$ и $f_и(x)$ судят по тому, насколько хорошо экспериментальные точки ложатся на прямую линию. Но, к сожалению, различие вида функций Гаусса и Коши заметно лишь на хвостах линий, где велики ошибки из-за неточности в проведении линии фона. Поэтому в ряде случаев экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на обе прямые. При этом значения для D_{hkl} и $\langle \Delta d/d \rangle$ различаются в 1,5–2 раза.

Необходимо также отметить, что на рентгенограмме могут отсутствовать линии для разных порядков отражения, и использование коротких длин волн невыгодно при определении уширения из-за дисперсности. По этой причине при построении графиков пользуются всеми линиями рентгенограммы. Однако в этом случае величина $\langle \Delta d/d \rangle$ отличается для разных линий, так что необходимо вводить поправку на анизотропию модуля Юнга.

9.7.2. Метод Стокса

Метод Стокса позволяет выделить кривую дифракционного уширения $f(x)$ без каких-либо предположений о виде функций $g(x)$ и $f(x)$.

Функция $h(x)$, описывающая экспериментально измеренную линию образца, является сверткой функций $g(x)$ и $f(x)$. Интеграл в формуле (9.308) можно заменить суммой

$$h(x) = \sum_{\delta\xi} g(\xi) f(x - \xi) \delta\xi. \qquad (9.314)$$

Разложим все три функции в ряд Фурье в некотором интервале от $-\alpha/2$ до $+\alpha/2$:

$$f(x)=\sum_{-\infty}^{\infty}F(t)\mathrm{e}^{-2\pi i\frac{x}{\alpha}t}, \tag{9.315}$$

$$g(x)=\sum_{-\infty}^{\infty}G(t)\mathrm{e}^{-2\pi i\frac{x}{\alpha}t}, \tag{9.316}$$

$$h(x)=\sum_{-\infty}^{\infty}H(t)\mathrm{e}^{-2\pi i\frac{x}{\alpha}t}, \tag{9.317}$$

где t – целое число.

$F(t)$, $G(t)$ и $H(t)$ – в общем случае комплексные числа, которые вычисляют, используя уравнения типа

$$F(t)=\frac{1}{\alpha}\int_{-\alpha/2}^{\alpha/2}f(x)\mathrm{e}^{2\pi i\frac{x}{\alpha}t}\,\mathrm{d}x. \tag{9.318}$$

Используя свойства преобразования Фурье для нормированной свертки функций, получим

$$H(t)=F(t)G(t). \tag{9.319}$$

Так как в общем случае $H(t)$ – комплексная величина, то, приравнивая действительные и мнимые части, получим

$$\begin{cases}F_{\text{д}}(t)=[H_{\text{д}}(t)\,G_{\text{д}}(t)+H_{\text{м}}(t)G_{\text{м}}(t)]/[G_{\text{д}}^2(t)+G_{\text{м}}^2(t)];\\ F_{\text{м}}(t)=[H_{\text{м}}(t)G_{\text{д}}(t)-H_{\text{д}}(t)G_{\text{м}}(t)]/[G_{\text{д}}^2(t)+G_{\text{м}}^2(t)].\end{cases} \tag{9.320}$$

Таким образом, разложив экспериментально полученные кривые в ряд, находим коэффициенты Фурье функции $f(x)$, синтезируем функцию и определяем для нее наиболее подходящую аналитическую форму. Однако при этом остается вопрос о разделении влияния мелкодисперсности и микронапряжений.

9.7.3. Метод гармонического анализа формы дифракционной линии

Рассмотрим рентгенограмму от деформированного поликристаллического материала. Для каждого отражения кубического кристалла *hkl* можно выбрать ромбические оси таким образом, чтобы рефлекс описывался индексами 00*l*. Такое представление значительно упрощает математические выкладки, но не снижает общность полученных результатов.

Положение любой ячейки в деформированном кристалле можно представить вектором

$$\boldsymbol{R}_m = m_1\boldsymbol{a}_1 + m_2\boldsymbol{a}_2 + m_3\boldsymbol{a}_3 + \boldsymbol{\delta}(m_1 m_2 m_3), \qquad (9.321)$$

где $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ – базисные векторы ячейки; m_1, m_2, m_3 – целые числа, $\delta(m_1, m_2, m_3)$ – произвольное смещение, различное для каждой ячейки.

Выраженная в электронных единицах интенсивность дифракции от одного кристалла равна:

$$I = |F|^2 \sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{m_3}\sum_{m_1'}\sum_{m_2'}\sum_{m_3'} \mathrm{e}^{-2\pi i \boldsymbol{H}(\boldsymbol{R}_m - \boldsymbol{R}_{m'})}, \qquad (9.322)$$

где $|F|^2$– структурный множитель; $\boldsymbol{H}$ – вектор рассеяния, m и m' относятся к разным ячейкам кристалла (суммирование проводится по парам ячеек).

Вектор рассеяния $\boldsymbol{H}$ запишем в виде $\boldsymbol{H} = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$, где $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ – векторы в обратном пространстве; $h_1h_2h_3$–непрерывные переменные.

Теперь выражение интенсивности дифракции от кристалла имеет вид:

$$I(h_1h_2h_3) = \\ = |F|^2 \sum_{m}\sum_{m'} \mathrm{e}^{-2\pi i[h_1(m_1 - m_1') + h_2(m_2 - m_2') + h_3(m_3 - m_3') + \mathrm{H}(\delta_m - \delta_{m'})]}. \qquad (9.323)$$

Мощность дифракции от поликристаллического образца, полученая интегрированием по объему обратного пространства вблизи узла обратной решетки, имеет следующий вид:

$$P = \frac{NR^2\lambda^3}{4V_{\text{яч}}} \iiint \frac{I(h_1h_2h_3)}{\sin\theta}\,\mathrm{d}h_1\,\mathrm{d}h_2\,\mathrm{d}h_3, \qquad (9.324)$$

где N – число кристаллов в образце; R – расстояние от образца до детектора рентгеновских лучей; $V_{\text{яч}}$ – объем элементарной ячейки; $I(h_1\,h_2\,h_3)$ – интенсивность отражения от кристалла.

Распределение мощности по углу описывается величиной $P'(2\theta)$, поэтому

$$P = \int P'(2\theta)\,\mathrm{d}(2\theta). \qquad (9.325)$$

При интегрировании около узла (00l) предполагается, что его размытие мало по сравнению с расстоянием узла от начала координат, поэтому $H = 2\sin\theta/\lambda = \left|h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3\right| \approx h_3\left|\boldsymbol{b}_3\right|$, и

$$\mathrm{d}h_3 = \cos\theta\,\mathrm{d}(2\theta)/(\lambda\left|\mathrm{b}_3\right|). \tag{9.326}$$

Теперь $P'(2\theta)$ приобретает вид:

$$P'(2\theta) = \frac{NR^2\lambda^2}{4V_{\text{яч}}\left|\mathbf{b}_3\right|\mathrm{tg}\theta}\iint I(h_1h_2h_3)\mathrm{d}h_1\mathrm{d}h_2\,. \tag{9.327}$$

Экспериментально измеряется распределение мощности на единицу длины дифракционной линии $P'(2\theta)$:

$$P'(2\theta) = \frac{P(2\theta)}{2\pi R\,\sin 2\theta}. \tag{9.328}$$

Теперь наблюдаемое распределение мощности имеет вид:

$$P(2\theta) = \\ = K(\theta)\iint\sum\sum \mathrm{e}^{-2\pi i[h_1(m_1-m_1')+h_2(m_2-m_2')+h_3(m_3-m_3')+\mathrm{H}(\delta_m-\delta_{m'})]}\mathrm{d}h_1\mathrm{d}h_2, \tag{9.329}$$

где

$$K(\theta) = \frac{NR\lambda^2F^2}{16\pi V_{\text{яч}}\left|\boldsymbol{b}_3\right|\sin^2\theta}. \tag{9.330}$$

Представим смещение $\boldsymbol{\delta}_m$ разложенным на компоненты

$$\boldsymbol{\delta}_m = X_m\boldsymbol{a}_1 + Y_m\boldsymbol{a}_2 + Z_m\boldsymbol{a}_3, \tag{9.331}$$

тогда

$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{\delta}_m - \boldsymbol{\delta}_{m'}) \approx h_3(Z_m - Z_{m'}). \tag{9.332}$$

Это компонента смещения, перпендикулярная отражающей плоскости. Чтобы охватить все пространство, принадлежащее к узлу 00l, проводим интегрирование по $\mathrm{d}h_1$ и $\mathrm{d}h_2$ в пределах от – (1/2) до + (1/2).

$$P(2\theta) = K(\theta)\sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{m_3}\sum_{m_1'}\sum_{m_2'}\sum_{m_3'}\frac{\sin\pi(m_1-m_1')}{\pi(m_1-m_1')}\frac{\sin\pi(m_2-m_2')}{\pi(m_2-m_2')}\times \\ \times\mathrm{e}^{-2\pi ih_3(Z_m-Z_{m'})}\cdot\mathrm{e}^{-2\pi ih_3(m_3-m_3')}. \tag{9.333}$$

Функции синусов обращаются в нуль для всех слагаемых, кроме имеющих значения индексов $m_1 = m_1'$ и $m_2 = m_2'$.

Кристалл удобно рассматривать в виде *колонн* элементарных ячеек, параллельных $\boldsymbol{a}_3$ и перпендикулярных к отражающей плоскости. Суммирование по m_3 и m_3' проводится для всех пар ячеек в данной колонне, а суммирование по m_1 и m_2означает сложение вкладов от всех колонн.

Пусть $n = m_3 - m_3'$, $Z_n = Z_m - Z_{m'}$ и N_n – число ячеек с n-м соседом в той же колонне. Двойную сумму по $m_3 m_3'$ заменяют простой суммой по n, и уравнение (9.333) переписывают в следующем виде:

$$P(2\theta) = K(\theta)\sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{n} N_n \left\langle \mathrm{e}^{-2\pi i l Z_n} \right\rangle \mathrm{e}^{-2\pi i n h_3}. \qquad (9.334)$$

Суммирование по m_1 и m_2 дает число колонн в блоке когерентного рассеяния. Если N – среднее число ячеек, N_c – среднее число колонн в блоке когерентного рассеяния, то $N_3 = N/N_c$ – среднее число ячеек в колонне. N_n определяет среднее число пар ячеек с данным n, приходящихся на колонну (усреднение проводят по всему образцу).

Если N_3 – среднее число ячеек в колонне, то $N_1N_2N_3 = N$ – число ячеек в блоке когерентного рассеяния (обычно это зерно или субзерно в поликристалле). Так как $Z_{-n} = -Z_n$, уравнение (9.334) можно записать в виде ряда Фурье:

$$P(2\theta) = K(\theta)N\sum_{-\infty}^{+\infty}\left(A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \sin 2\pi n h_3\right), \qquad (9.335)$$

где $$A_n = \frac{N_n}{N_3}\left\langle \cos 2\pi l Z_n \right\rangle,\ B_n = -\frac{N_n}{N_3}\left\langle \sin 2\pi l Z_n \right\rangle. \qquad (9.336)$$

Если для данного n равновероятны и положительные, и отрицательные значения Z_n, то коэффициенты при синусах $B_n = 0$. Если это условие не выполняется, то коэффициенты при синусах определяют смещение и асимметрию пика.

Коэффициенты при косинусах A_n представим как произведение двух коэффициентов:

$$A_n = A_n^{\text{д}} A_n^{\text{и}}, \qquad (9.337)$$

где $$A_n^{\text{д}} = N_n/N_3 \quad \text{и} \quad A_n^{\text{и}} = \left\langle \cos 2\pi l Z_n \right\rangle, \qquad (9.338)$$

зависят от мелкодисперсности и микронапряжений соответственно.

Так как при $n = 0$, $N_n = N_3$ и $Z_n = 0$, оба коэффициента при $n = 0$ обращаются в единицу. Следовательно, экспериментально определяемая величина A_nдолжна нормироваться на 1 для $n = 0$.

Используя методы, рассмотренные ниже, возможно разделение коэффициентов $A_n^{\text{д}}$ и $A_n^{\text{и}}$.

Эффект мелкодисперсности $A_n^{\text{д}}$. Принимаем за p_i долю колонн длиной в i ячеек. Количество ячеек, имеющих n-х соседей в той же колонне, будет равно:

$$N_n = \sum_{i=|n|}^{\infty} (i - |n|) p_i. \tag{9.339}$$

В терминах непрерывной функции распределения, такой, где $p_i\mathrm{d}i$ есть доля колонн длиной от i до $i + \mathrm{d}i$ ячеек, $A_n^{\text{д}}$ представляется интегралом

$$A_n^{\text{д}} = \frac{1}{N_3} \int_{i=|n|}^{\infty} (i - |n|) p_i \mathrm{d}i = \frac{1}{N_3} \int_{i=|n|}^{\infty} (i - |n|) p_i \mathrm{d}i, \tag{9.340}$$

$$\frac{\mathrm{d}A_n^{\text{д}}}{\mathrm{d}n} = \frac{1}{N_3} \left\{ -(ip_i)_{i=n} - \int_{i=n}^{\infty} p_i \mathrm{d}i + n(p_i)_{i=n} \right\} = -\frac{1}{N_3} \int_{i=n}^{\infty} p_i \mathrm{d}i. \tag{9.341}$$

Дифференцируя выражение (9.341) получаем для $n = 0$

$$\left. \frac{\mathrm{d}A_n^{\text{д}}}{\mathrm{d}n} \right|_{n=0} = -\frac{1}{N_3}. \tag{9.342}$$

Таким образом, из начального наклона зависимости $A_n^{\text{д}}$ от n можно найти N_3, а график зависимости второй производной от n

$$\frac{\mathrm{d}^2 A_n^{\text{д}}}{\mathrm{d}n^2} = \frac{p_n}{N_3} \tag{9.343}$$

непосредственно дает p_n – функцию распределения колонн по длине.

Эффект микронапряжений. Коэффициент, связанный с микронапряжениями, имеет вид

$$A_n^{\text{и}} = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \qquad (9.344)$$

При малых n и l произведение $2\pi l Z_n$ также мало, так как Z_n мало ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$). Поэтому возможно разложение $\cos(2\pi l Z_n)$ в ряд, ограничившись двумя членами

$$A_n^{\text{и}} = \langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle \cong 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \cong \mathrm{e}^{-2\pi^2 l^2 \langle Z^2 \rangle}. \qquad (9.345)$$

Очевидно, что $\left.\dfrac{\mathrm{d}A_n^{\text{и}}}{\mathrm{d}n}\right|_{n=0} = 0$. На рис. 9.160 показан ход кривых A_n для частных случаев наличия в образце только мелкодисперсности или микронапряжений.

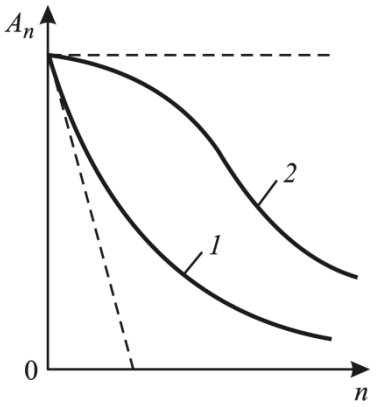


Рис. 9.160. Ход функций $A_n = f(n)$ при наличии в образце только мелкодисперсности (*1*) или только микронапряжений (*2*)

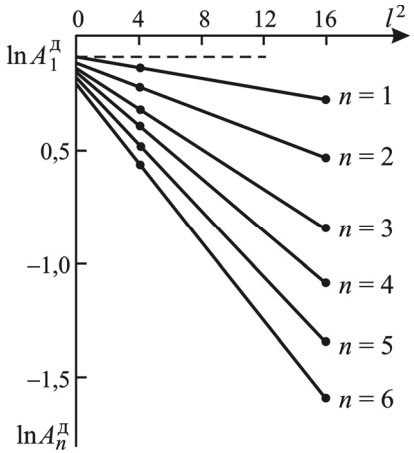


Рис. 9.161. Зависимость $\ln A_n$ от l^2 для различных n

Разделение эффектов мелкодисперсности и микронапряжений. Прологарифмировав выражение (9.337) с учетом (9.345), получим

$$\ln A_n(l) = \ln A_n^{\text{д}} - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle. \qquad (9.346)$$

Если имеются интерференционные линии, являющиеся разными порядками отражения от одной и той же кристаллографической плоскости, то по ним можно провести раздельное определение дисперсности и микродеформаций. Для этого строят зависимости $\ln A_n$ от l^2 при небольших n (1, 2, 3, 4, 5, 6). Примером такой зависимости является рис. 9.161.

На этом графике отрезки, отсекаемые прямыми на осях координат, отвечают величинам $\ln A_1^{\text{д}}$, $\ln A_2^{\text{д}}$, …. Тангенс угла наклона прямых равен $2\pi^2\langle Z_n^2\rangle$.

Номер коэффициента Фурье n связан с расстоянием в кристаллической решетке L_n выражением

$$L_n = na_3 = n2\,\mathrm{tg}\,\theta d_{HKL}/\alpha, \qquad (9.347)$$

где α – экспериментальный интервал разложения (в масштабе 2θ, выраженный в радианах); d_{HKL} – межплоскостное расстояние; HKL – индексы отражения.

Изменение длины отрезка L_n из-за микродеформаций равно $\Delta L_n = a_3 Z_n$. График зависимости $\langle L_n^2\rangle^{1/2}/L_n$ от L_n дает характеристику имеющихся в образце микродеформаций. Величина среднеквадратичной деформации ε на отрезке L_n определяется из соотношения

$$\varepsilon = \langle \Delta L_n^2\rangle^{1/2} / L_n, \qquad (9.348)$$

где $\langle \Delta L_n^2\rangle^{1/2} = a_3\langle Z_n^2\rangle^{1/2} = d_{HKL}(\ln A_n^{\text{д}} - \ln A_n)^{1/2}/(\pi\sqrt{2})$.

Здесь $\langle \Delta L_n^2\rangle$ выражено из уравнения (9.346); учтено также, что $a_3/l = d_{HKL}$.

С учетом значения отрезка L_n выражение 9.348 принимает вид

$$\left.\frac{\mathrm{d}A_{L_n}}{\mathrm{d}L_n}\right|_{L_n=0} = -\frac{1}{d_{HKL}N_3} = -\frac{1}{\overline{D}}, \qquad (9.349)$$

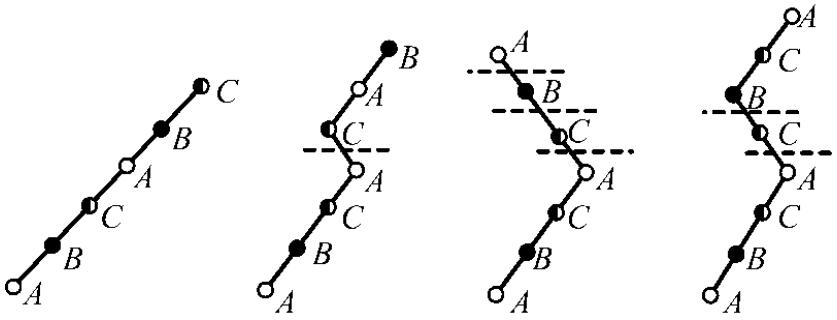
где $\overline{D}$ – средний размер блока когерентного рассеяния в направлении $\boldsymbol{a}_3$.

На основании найденных из рис. 9.161 значений $A_{L_n}^{\text{д}}$ строят графики зависимости $A_{L_n}^{\text{д}} = f(L_n)$ и на нем проводят секущую че-

рез точки $A^{д}_{L_1}$ и $A^{д}_{L_2}$. Отрезок, отсекаемый этой секущей на оси абсцисс, определяет величину $\overline{D}$. При этом следует учитывать, что наличие в образце дефектов упаковки приводит к кажущемуся увеличению размеров блока.

Неправильное проведение линии фона или неверный обрыв профиля дифракционной линии сказывается на значении первых коэффициентов Фурье $A^{д}_{L_0}$ и $A^{д}_{L_1}$, что приводит к появлению на кривой зависимости $A^{д}_{L_n} = f(L_n)$ загиба, называемого *крюк-эффектом*. Для получения правильных результатов следует перестроить всю кривую, нормируя коэффициенты значением $A^{д}_{L_0} = 1$.

Влияние дефектов упаковки[1]. В процессе роста металлических кристаллов или их пластической деформации нарушается чередование плотноупакованных слоев. Так, вместо последовательности … *ABCABC* … плоскостей (111) в ГЦК кристаллах возникает последовательность … *ABCBCA* … – удален слой *A* (*деформационный дефект упаковки типа вычитания*) или последовательность … *ABCBABC* … – внедрен слой *B* (*деформационный дефект упаковки типа внедрения*). Для *двойникового дефекта* последовательность слоев имеет вид … *ABCBAB* … (рис. 9.162).


A
B
C
A
B
C
A
B
C

Дефекты упаковки влияют на уширение дифракционных линий так же, как и мелкодисперсность. Учет влияния дефектов упаковки для ГЦК металлов приводит к соотношению

$$\frac{1}{\overline{D}_{\text{эфф}}} = \frac{1}{\overline{D}} + \frac{1}{D_{\text{ду}}}, \tag{9.350}$$

где $\overline{D}$ – истинный размер блоков когерентного рассеяния, $D_{\text{ду}}$ – поправка на дефекты упаковки, зависящая от концентрации деформационных и двойниковых дефектов упаковки, а также кристаллографических индексов отражающих плоскостей.

Точность гармонического анализа зависит от точности измерений профиля дифракционных линий. Регистрацию линий следует проводить с помощью дифрактометра в режиме записи по точкам. Погрешность определения интенсивности не должна превышать 2–5 %, особое внимание необходимо обращать на правильное проведение линии фона.

Предельная точность гармонического анализа ограничивается уширением, связанным с собственной шириной спектральной линии. Методом гармонического анализа можно определять размер блоков в интервале 10 – 150 нм и микродеформации, превышающие $4 \cdot 10^{-4}$.

Определение плотности дислокаций. Рентгенографические данные о характеристиках тонкой структуры позволяют рассчитать плотность дислокаций[1]. Для вычисления плотности дислокаций используют две величины, определяемые рентгенографически: размер блока $\overline{D}$ и микродеформацию ε. В первом случае, считая, что дислокации лежат на границах между блоками, их плотность определяется следующим образом. Общая длина дислокационной линии на один блок равна $6nD/2$, где n – число дислокаций на поверхности блока. Так как число блоков в единице объема равно $1/D^3$, то плотность дислокаций будет

$$\rho_{\text{бл}} = \frac{3n}{\overline{D}^2}. \tag{9.351}$$

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 2.2.2.

При использовании этого уравнения величину n необходимо определять или задавать. Значение $n = 1$ дает минимальную плотность дислокаций и относится к отожженным металлам и к металлам очень сильно деформированным, когда расположение дислокаций становится почти беспорядочным.

Можно определить плотность дислокаций и через микродеформации. Если известна среднеквадратичная деформация ε, то плотность дислокаций определяется из соотношения

$$\rho_{\text{деф}} = \frac{k}{F}\frac{\varepsilon}{b^2}, \qquad (9.352)$$

где k – коэффициент, зависящий от распределения микродеформаций. Для ГЦК металлов с вектором Бюргерса $\boldsymbol{b}$ вдоль [110] $k = 16{,}1$, для ОЦК металлов с вектором Бюргерса $\boldsymbol{b}$ вдоль [111] $k = 14{,}4$. Значение коэффициента F необходимо определять или задавать. Моделью, в которой $F = 1$, является сетка, в которой с каждым ребром блока совпадает дислокация; тогда расстояние между дислокациями максимально и взаимодействие минимально. Кроме того, для этой же модели $n = 1$. Критерием правильности этих предположений служит соблюдение равенства $\rho_{\text{бл}} = \rho_{\text{деф}}$.

Классификация дефектов по Кривоглазу. На основе рассмотрения рассеяния рентгеновских лучей на несовершенных кристаллах М.А. Кривоглаз показал, что дефекты различного типа разделяются на два класса.

К *дефектам первого класса* относятся дефекты, которые вызывают смещения $u \sim r^{-2}$ – точечные дефекты, изолированные частицы новой фазы, дислокационные петли, флуктуации состава и порядка и т.д. Влияние дефектов этого класса сводится к ослаблению интегральной интенсивности, к сдвигу рефлеков, а также к появлению диффузного фона.

Для *дефектов второго класса* смещения убывают как $r^{-3/2}$ или медленнее. Это – дислокации, дефекты упаковки, дислокационные скопления. Дефекты второго класса вызывают уширение линий и увеличение диффузного фона.

Одни и те же дефекты в одинаковой концентрации проявляют себя как дефекты либо первого класса (для малых *HKL*), либо второго класса (для больших *HKL*). Это особенно относится к выделениям фазы и дислокационным петлям.

9.8. Основы текстурного анализа

Материал обладает кристаллографической текстурой в том случае, если кристаллиты расположены таким образом, что определенные кристаллографические плоскости и направления ориентированы параллельно некоторым внешним направлениям (например, направлениям прокатки или волочения). Обычно эта ориентация недостаточно строгая, и нормали к определенным плоскостям кристаллитов располагаются в пределах некоторого конуса с углом раствора $\Delta\xi$, который называют *углом рассеяния текстуры*. Чем меньше угол $\Delta\xi$, тем текстура является более острой.

Текстура в металлах возникает при деформации, кристаллизации, электролизе и вакуумном осаждении металлов. Текстура существенно влияет на механические свойства материала. Текстурованный металл обладает анизотропией, т.е. его свойства по различным направлениям неодинаковы. Такая анизотропия не всегда желательна. Так, если штамповать из листа, обладающего текстурой, стаканчики, то у них получаются фестончатые края, потому что материал вытягивается по различным направлениям неодинаково. Образцы прокатанного урана, обладающего текстурой, при облучении в ядерном реакторе увеличиваются в размерах, «растут» в определенных направлениях. С другой стороны, трансформаторная сталь с так называемой ребровой текстурой, при которой направление [100] кристаллитов располагается параллельно направлению прокатки, а плоскость (100) совпадает с плоскостью прокатки, обладает высокими магнитными свойствами. Магнитная восприимчивость этой стали в 8–10 раз выше, а потери на перемагничивание на 10–15 % ниже, чем в сталях с беспорядочной ориентацией кристаллитов.

Кристаллография текстуры рассмотрена в главе 1 учебника[1]. Для дальнейшего рассмотрения текстур необходимо напомнить основные способы описания текстур.

Прямые полюсные фигуры (ППФ) – изображение на стереографической проекции в системе координат, связанной с внешними осями, распределения нормалей к выбранной кристаллографической плоскости $\{hkl\}$.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.6.2.

Обратные полюсные фигуры (ОПФ) – изображение на стереографической проекции в системе координат, связанной с внутренними кристаллографическими осями, распределения выбранного внешнего направления.

Функция распределения ориентаций (ФРО) – определяется плотностью вероятности $f(\boldsymbol{g}) = f(\varphi, \theta, \psi)$ нахождения ориентировки в области $(\boldsymbol{g}, \boldsymbol{g} + d\boldsymbol{g})$ ориентационного пространства, заданного эйлеровскими углами φ, θ, ψ.

Простейшим типом текстуры является *аксиальная* (*осевая*) текстура, когда все кристаллиты развернуты друг относительно друга вокруг направления <*uvw*>. Иногда такую текстуру называют *волокнистой* или *неограниченной*.

Аксиальная текстура наблюдается, например, в проволоках, в которых определенное кристаллографическое направление <*uvw*> в каждом кристаллите располагается вдоль оси проволоки.

На рис. 9.163 показаны прямые полюсные фигуры для идеальной аксиальной текстуры и в случае рассеяния на угол $\Delta\xi$.

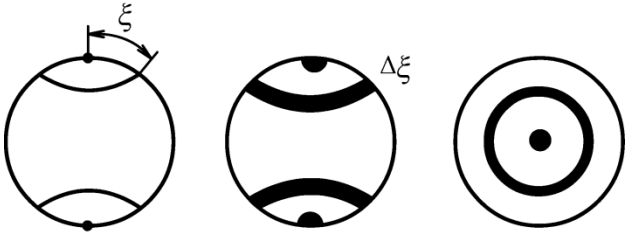


Рис. 9.163. Прямые полюсные фигуры (*hkl*) для аксиальной текстуры:
а – идеальная аксиальная текстура с осью, параллельной плоскости проекции;
б – аксиальная текстура с углом рассеяния $\Delta\xi$;
в – аксиальная текстура с осью, перпендикулярной плоскости проекции

Частным случаем аксиальной текстуры является *пластинчатая* текстура, когда осью текстуры является нормаль к кристаллографической плоскости {*hkl*}. Пластинчатые текстуры наблюдаются при осаждении из раствора или конденсации пара и осаждении из суспензии.

Кроме простых аксиальных текстур в проволоках могут наблюдаться также сложные аксиальные текстуры: спиральные и кольцевые. *Спиральная текстура* образуется в том случае, когда ось тек-

стуры <*uvw*> наклонена под некоторым углом φ к оси проволоки (рис. 9.164).

При спиральной текстуре широтные круги наклонены под углом φ к плоскости экватора и, кроме того, остается свобода вращения вокруг оси проволоки; поэтому широтные круги «заметают» на полюсной фигуре полосы шириной 2ρ.

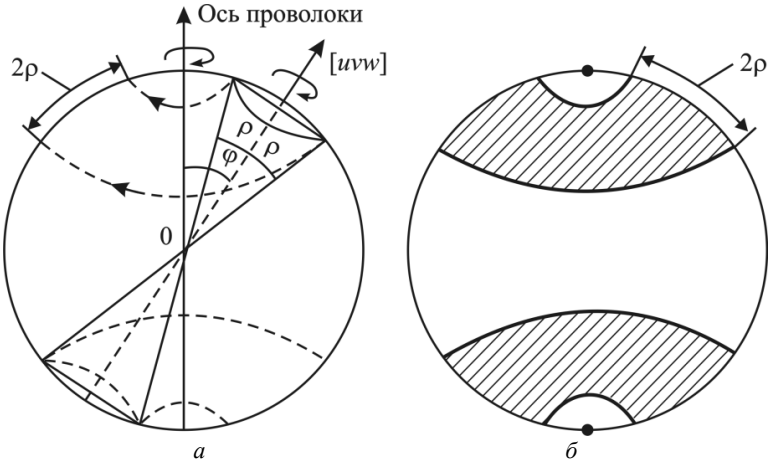


Рис. 9.164. Ориентация нормали к плоскости (*hkl*) в случае спиральной текстуры (*а*) и прямая полюсная фигура спиральной текстуры (*б*)

Кольцевая текстура получается при φ = 90°. В этом случае ось текстуры, перпендикулярная к оси проволоки, имеет свободу вращения вокруг этой оси. Нормали к плоскости {*hkl*}, составляющие угол ρ с осью текстуры, участвуют в обоих вращениях и описывают при этом на сфере пояс шириной 2ρ. Кольцевой текстурой обладают ориентированные пленки металлов, напыленные на трубчатые изделия.

Текстуры прокатки (*ограниченные текстуры*) возникают в прокатанных листах и фольгах. При наличии такой текстуры определенное кристаллографическое направление ⟨*mnp*⟩ кристаллитов ориентируется параллельно направлению прокатки, а некоторая кристаллографическая плоскость {*hkl*} располагается параллельно плоскости прокатки (поверхности листа). Обычно для таких текстур характерен большой угол рассеяния, достигающий в некоторых случаях десятков градусов.

В *сложных текстурах прокатки* существует несколько возможных ориентаций кристаллитов: часть кристаллитов ориентируется так, что их кристаллографические направления $\langle m_1 n_1 p_1 \rangle$ и плоскости $\{h_1 k_1 l_1\}$ располагаются параллельно направлению и плоскости прокатки; у другой части кристаллитов параллельно направлению и плоскости прокатки располагаются $\langle m_2 n_2 p_2 \rangle$ и $\{h_2 k_2 l_2\}$ и т.д. Группа кристаллитов с одинаковой ориентировкой называется *компонентой* текстуры. Таким образом, сложная текстура состоит из нескольких компонент. Если доля кристаллитов с данной ориентировкой велика, то компоненту текстуры называют *сильной*; если же эта доля мала, то такую компоненту называют *слабой*.

В листовых материалах встречаются и аксиальные компоненты; при этом ось текстуры совпадает с направлением прокатки. Здесь возможно образование неполных аксиальных текстур, характеризуемых тем, что вращение кристаллитов вокруг оси текстуры возможно не на полные 360°, а на определенные (достаточно большие) угловые интервалы.

В рекристаллизованных ГЦК металлах наблюдается совершенно одинаковая ориентация кристаллитов, когда главные оси совпадают с направлением прокатки (НП), поперечным направлением (ПН) и с направлением нормали к плоскости прокатки (НН). Такая текстура называется *кубической*. Материал с кубической текстурой почти тождественен по свойствам монокристаллу.

Исследование текстур представляет большой практический интерес. В процессе исследования определяют параметры текстуры – оси $<mnp>$, плоскости $\{hkl\}$, а также степень рассеяния текстуры.

Определение текстур успешно проводится рентгеновским методом с использованием как фотографической регистрации дифракционной картины, так и с помощью дифрактометра.

9.8.1. Определение оси неограниченной текстуры

При фотографическом методе анализа аксиальной текстуры используют прямую съемку на плоскую кассету (рис. 9.165).

В случае аксиальной текстуры нормали к плоскости $\{hkl\}$ расположены на текстурном конусе с углом раствора 2ρ. В отражающем положении находятся только те кристаллиты, у которых нор-

мали к плоскости {*hkl*} одновременно принадлежат текстурному конусу (*T*) и нормалевому конусу условия отражения (*N*). Таким образом, дифракционное отражение состоит из четырех лучей, лежащих на конусе отражения (*S*) с углом полураствора 2θ.

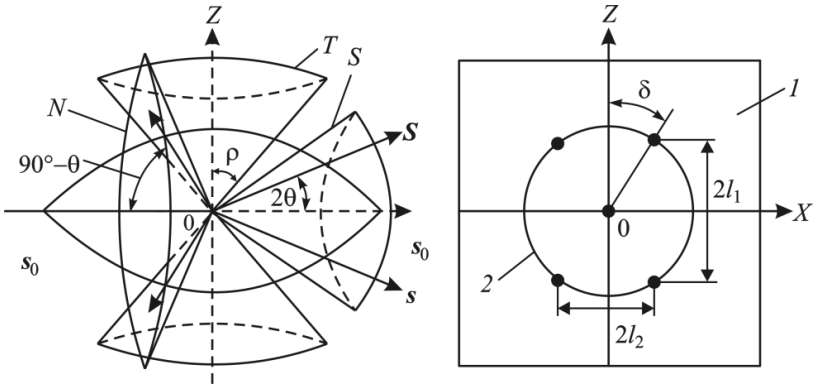


Рис. 9.165. Геометрия съемки аксиальной текстуры:
N – нормалевый конус с углом полураствора 90° – θ; *T* – текстурный конус с углом полураствора ρ; *S* – конус отраженных лучей ***s*** с углом полураствора 2θ; *1* – фотопленка; *2* – дебаевское кольцо

Наиболее полное представление о геометрии съемки можно получить из рассмотрения на стереографической проекции (рис. 9.166).

Угол δ задает угол между вертикальной плоскостью, проходящей через ось текстуры, и плоскостью отражения, содержащей падающий луч $\boldsymbol{s}_0$, отраженный луч ***s*** и нормаль к отражающей плоскости.

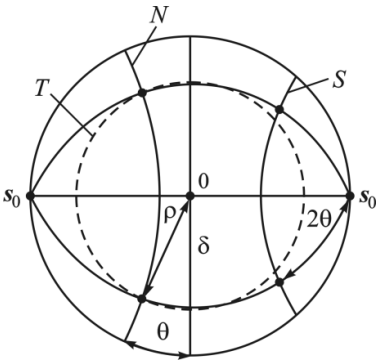
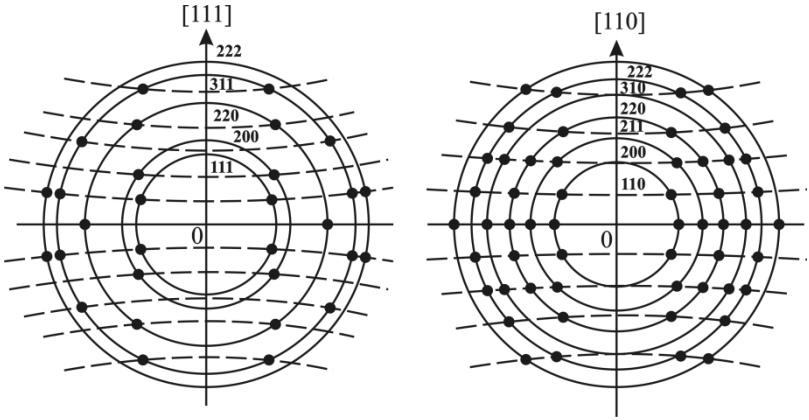


Рис. 9.166. Изображение на стереографической проекции геометрии съемки аксиальной текстуры

В общем случае рентгенограмма образцов с аксиальной текстурой состоит из ряда точек на дифракционных кольцах (рис. 9.167).

Анализ аксиальной текстуры целесообразно проводить по линиям с малыми индексами в связи с тем, что эти линии обычно доста-

точно интенсивны и из-за малого множителя повторяемости имеют лишь 2–3 разных значения угла ρ с осью текстуры.



а *б*

Рис. 9.167. Схема рентгенограмм образцов с аксиальной текстурой: алюминия с ГЦК решеткой (*а*) и вольфрама с ОЦК решеткой (*б*)

При нахождении оси текстуры для каждой пары однотипных рефлексов определяют угол δ (см. рис. 9.166). Для этого измеряют расстояние между симметричными пятнами на данном кольце по горизонтали $2l_1$ и расстояние между такими же пятнами по вертикали $2l_2$, при этом

$$\operatorname{tg}\delta = 2l_1/2l_2. \qquad (9.353)$$

Из рассмотрения стереографического треугольника с углами θ, ρ и δ следует формула Полани

$$\cos\rho = \cos\theta\cos\delta. \qquad (9.354)$$

Для определения оси текстуры [*uvw*] используют несколько линий рентгенограммы, соответствующих отражениям от плоскостей $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$, … . Для каждой из этих линий рассчитывают углы θ, δ, ρ и составляют систему уравнений, которая в случае кубических кристаллов имеет вид

$$\cos\rho_i = \frac{h_iu + k_iv + l_iw}{\sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = h_i'u' + k_i'v' + l_i'w', \qquad (9.355)$$

где h_i', k_i', l_i' и u', v', w' – нормированные значения h_i, k_i, l_i и u, v, w соответственно. Обычно ограничиваются решением системы из

двух уравнений, поскольку любое направление характеризуется только двумя параметрами. При решении такой системы один из индексов принимается равным единице (например, $w = 1$), тогда в полученном решении остальные индексы могут оказаться дробными. Приведя все три индекса к общему знаменателю, определяют их целочисленные значения.

В металлах с ГЦК решеткой ось текстуры совпадает с направлениями <100> и <111>. Соотношение между долями компонент <111> и <100> определяется энергией дефекта упаковки $E_{ду}$ и возможностью двойникования (рис. 9.168).

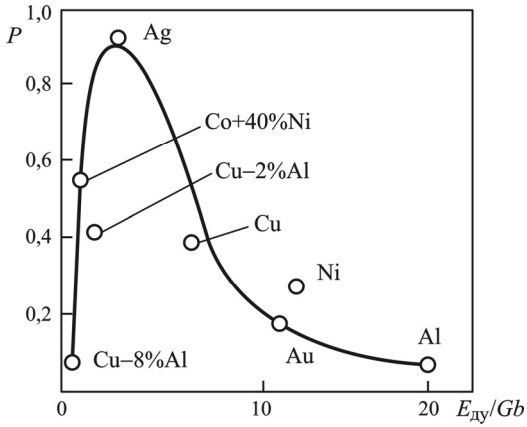


Рис. 9.168. Зависимость Pдоли компоненты <100> от величины $E_{ду}/Gb$для аксиальной текстуры волочения металлов и сплавов с ГЦК решеткой

При уменьшении энергии дефекта упаковки до $E_{ду}/Gb = 3 \cdot 10^{-3}$ вероятность образования текстуры <100> увеличивается, а <111> – уменьшается (правая часть кривой). Если $E_{ду}/Gb < 3 \cdot 10^{-3}$, то, наоборот, доля компоненты <100> уменьшается, а <111> – возрастает (левая часть кривой).

Предполагается, что это связано с конкурирующим влиянием поперечного скольжения и двойникования на формирование текстуры. Поперечное скольжение способствует переходу метастабильной компоненты <100> в более стабильную компоненту <111>, а двойникование, наоборот, препятствует этому переходу.

В металлах с ОЦК решетках при волочении образуется основная текстура с осью <110>, а для материалов с ГПУ структурой – $<10\bar{1}0>$.

Текстурой сжатия сильнодеформированных ГЦК металлов является <110>, для ОЦК – <111> + <100>, а для ГПУ – <0001>.

9.8.2. Дифрактометрия текстур прокатки с помощью прямых полюсных фигур

В настоящее время для построения прямых полюсных фигур применяют дифрактометры, которые позволяют получать количественные полюсные фигуры. Исследование проводят двумя методами: на просвет и на отражение. Наиболее распространенной является съемка на отражение, поскольку съемка на просвет применима к тонким, прозрачным для рентгеновских лучей материалам.

При съемке на отражение плоский образец в исходном положении находится в дифрактометре под углом θ, а детектор – под углом 2θ, т.е. выполняются условия фокусировки по Брэггу–Брентано. Регистрируемая при этом интенсивность пропорциональна плотности нормалей к плоскости {*hkl*} в направлении *N* – нормали к плоскости образца. Для построения полюсной фигуры используют два метода: метод поворота и метод наклона.

В *методе поворота* образец дискретно поворачивают вокруг вертикальной оси гониометра *AA* на углы α и затем вращают на угол β от 0 до 360° вокруг нормали *N*к поверхности образца (рис. 9.169).

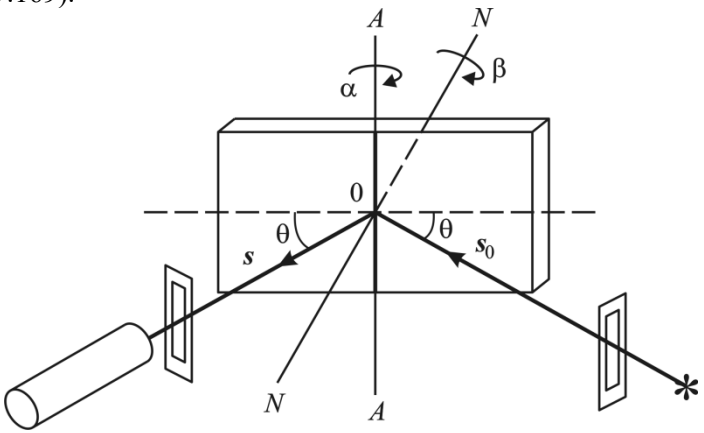


Рис. 9.169. Схема съемки на отражение методом поворота

Для получения текстуры прокатки образец располагают так, чтобы направление прокатки (НП) совпадало с осью *AA* гониометра. Зарегистрированная в исходном положении интенсивность соответствует центру полюсной фигуры. Интенсивность, регистрируемая после поворота образца на угол α против часовой стрелки,

соответствует точке на полюсной фигуре после поворота на угол α по часовой стрелке. Точно так же интенсивность, регистрируемая при вращении образца вокруг *N* против часовой стрелки, соответствует заполнению полюсной фигуры при вращении по часовой стрелке (рис. 9.170).

Недостатком метода поворота является то, что им можно исследовать только центральную часть полюсной фигуры, так как при угле поворота $\alpha \geq \theta$ образец перекрывает либо падающий, либо дифракционный лучи. Кроме того, при вращении вокруг оси *AA* гониометра (см. рис. 9.169) нарушается как условие фокусировки, так и площадь облучаемой поверхности, а также изменяются пути падающего и отраженного лучей в образце.

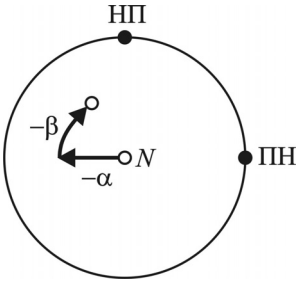


Рис. 9.170. Заполнение полюсной фигуры в методе поворота: *N* – направление нормали к поверхности образца; НП – направление прокатки; ПН – поперечное направление

В *методе наклона* фокусировка по Брэггу–Брентано сохраняется, поскольку дискретный поворот на угол α происходит вокруг горизонтальной оси *BB*, лежащей на поверхности образца (при исследовании текстуры прокатки это поперечное направление ПН). Для построения полюсной фигуры, как и в методе поворота, используют вращение на β от 0 до 360° вокруг нормали *N* к поверхности образца (рис. 9.171).

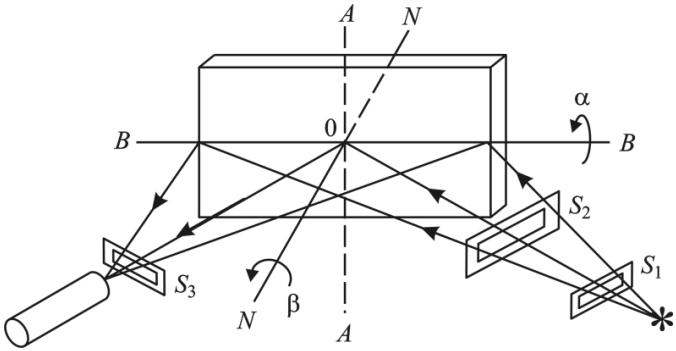


Рис. 9.171. Схема съемки на отражение методом наклона

В методе наклона, как и в методе поворота, образец в начальном положении располагают так, чтобы направление прокатки (НП) совпадало с осью *AA* гониометра. Зарегистрированная в исходном положении интенсивность соответствует центру полюсной фигуры. Интенсивность, регистрируемая после поворота образца на угол α против часовой стрелки вокруг ПН, соответствует точке на полюсной фигуре после поворота на угол α по часовой стрелке. Точно также интенсивность, регистрируемая при вращении образца вокруг *N* против часовой стрелки, соответствует заполнению полюсной фигуры при вращении по часовой стрелке (рис. 9.172).

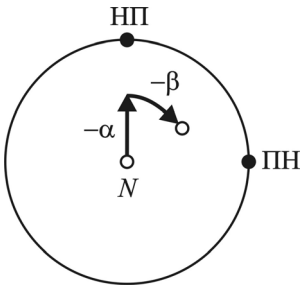


Рис. 9.172. Заполнение полюсной фигуры в методе наклона

Из-за конструктивных особенностей держателя образца и геометрии съемки угол α не превышает 75°, т.е. таким методом можно построить только центральную часть прямой полюсной фигуры (ППФ). Для получения полной ППФ следует либо достроить ППФ методом «на просвет», либо получить ППФ от другого образца, приготовленного из исследуемого материала, внешняя грань которого равнонаклонена к осям НП, ПН и НН.

Анализ полюсных фигур проводят с помощью стандартных стереографических проекций (сеток Закса). Исследуемую полюсную фигуру накладывают последовательно на разные стандартные проекции и вращением вокруг центра добиваются совпадения максимумов полюсной фигуры с выходами нормалей плоскости $\{hkl\}$, для которой построена данная полюсная фигура. Так, если анализируют полюсную фигуру, построенную по интерференционному кольцу 200, то по стандартным проекциям ищут совпадение максимумов полюсной плотности с выходами нормалей к плоскостям $\{100\}$.

Если такое совпадение найдено, то индексы, отвечающие центральной точке стандартной проекции, определяют индексы кристаллографической плоскости $\{h_1k_1l_1\}$, параллельной плоскости прокатки, т.е. направлению НН. Индексы нормали на основном круге проекции, совпадающие с НП, соответствуют оси текстуры

$<m_1n_1p_1>$ – кристаллографическому направлению, параллельному НП.

При наличии сложной текстуры не удается найти совпадения выходов нормалей плоскости $\{hkl\}$ со всеми максимумами полюсной плотности при использовании одной стандартной проекции. Тогда подбирают другую стандартную проекцию, по которой находят совпадение оставшихся свободными максимумов с выходами тех же нормалей $\{hkl\}$. Отсюда определяют новые значения параметров текстуры – плоскости $\{h_2k_2l_2\}$ и оси текстуры $<m_2n_2p_2>$. Сложная текстура может иметь несколько ориентировок: основных и дополнительных.

В табл. 9.24 приведены результаты анализа ППФ текстур прокатки для некоторых материалов.

Таблица 9.24

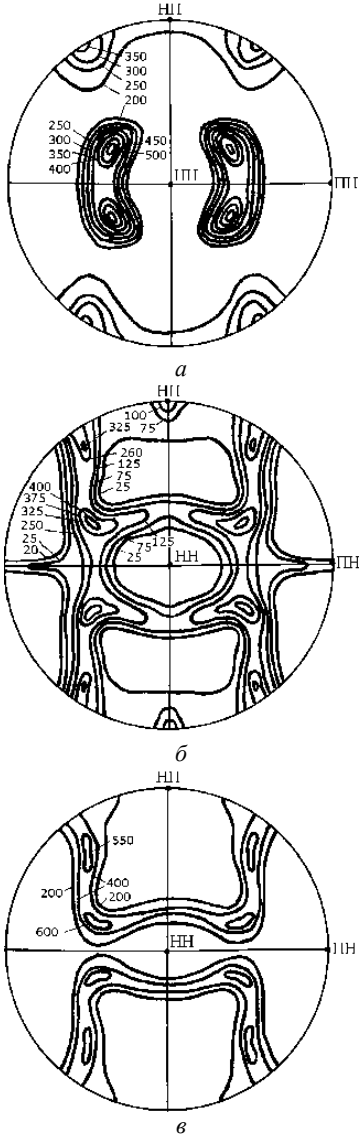
Основные компоненты текстуры прокатки некоторых металлов и сплавов

Металл	Компоненты текстуры прокатки
α-латунь, Ag	{110} <112>;
Cu, Au, Pt	{135} <112> или {110} <112>; {112} <111>;
Al, Ni	{112} <111>;
α-Fe, W	{112} <110>; {100} <110>;

Для металлов и сплавов с ГЦК решеткой установлено, что тип текстуры в большей мере зависит от возможности осуществления при деформации поперечного скольжения дислокаций. Установлено, что для деформированных материалов характерны три основных типа текстуры.

1. «Текстура латуни» – {110} <112> (рис. 9.173,*а*) наблюдается в материалах с очень низкой энергией дефекта упаковки, например для серебра, сильнолегированных сплавов на основе меди. Для этих материалов поперечное скольжение практически отсутствует, двойникование приводит к появлению компоненты {110} <112>, которая ослабевает и переходит в компоненту {110} <112> по мере развития деформации.

2. «Текстура меди» – {135}<112> (рис. 9.173,*б*) характерна для материалов со средним значением энергии дефекта упаковки: меди, слаболегированных твердых растворов на основе меди. Для этих материалов следует учитывать влияние поперечного скольжения дислокаций.



а

б

в

Рис. 9.173. Полюсные фигуры {100}холоднокатаных материалов с ГЦК решеткой:
а – «текстура латуни»;
б – «текстура меди»;*в* – алюминий

3. Текстура {112} <111> (рис. 9.173,*в*) характерна для материалов с очень высоким значением энергии дефекта упаковки. В этом случае поперечное скольжение винтовых дислокаций происходит легко.

Основными компонентами текстуры прокатки материалов с ОЦК решеткой (рис. 9.174) являются: {112} <110>; {100} <110>;{111} <112>; {111} <110>.

У металлов с ГПУ структурой базисная плоскость (0001) параллельна или находится под некоторым углом (до 35 – 30°) к плоскости прокатки. Для c/a = 1,633 плоскость (0001) устанавливается приблизительно параллельно плоскости прокатки (Mg); для $c/a > 1{,}633$ (Zn) плоскость (0001) отклонена от плоскости прокатки поворотом вокруг оси ПН, а для $c/a < 1{,}633$ (α-Zr) – вокруг оси НП (рис. 9.175).

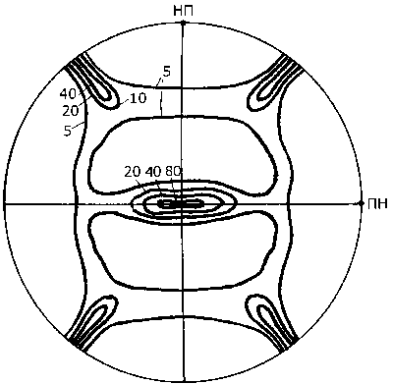
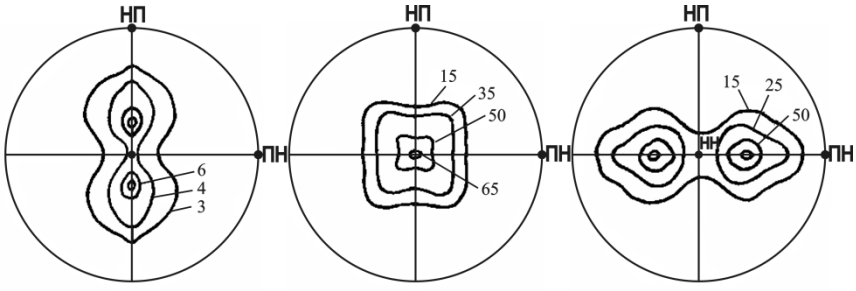


Рис. 9.174. Полюсная фигура {100} холоднокатаного молибдена



а *б* *в*

Рис. 9.175. Схема прямых полюсных фигур (0001) для ГПУ металлов: *а* – Zn, *б* – Mg, *в* – α-Zr

9.8.3. Метод обратных полюсных фигур

Для построения обратных полюсных фигур (ОПФ) анализируемое внешнее направление, связанное с образцом, должно располагаться перпендикулярно исследуемой плоскости образца $\{hkl\}$. Для аксиальной текстуры этим направлением служит ось волочения F, и анализ можно провести по одной ОПФ. Для текстуры прокатки рассматриваемыми направлениями являются три: НН, НП и ПН.

Одним из способов получения ОПФ является определение интегральных интенсивностей отражений при съемке рентгенограммы на дифрактометре с фокусировкой по Брэггу–Брентано. В случае металлов с кубической решеткой для увеличения числа интерференций с разными $\{hkl\}$, а следовательно, и числа проанализированных полюсов на ОПФ используют молибденовое излучение. Для некубических металлов, например с ГПУ структурой, даже при съемке на не очень жестком излучении (Co- и Cu-аноды) получается относительно большое число интерференций.

Обратная полюсная фигура для кубических кристаллов строится в области стандартного стереографического треугольника с вершинами [100], [110] и [111] (рис. 9.176). Для ромбических кристаллов стереографический треугольник ограничен полюсами [100], [010] и [001], а для гексагональных – $[0001]$, $[0\bar{1}10]$ и $[1\bar{2}10]$.

Для построения обратной полюсной фигуры получают две дифрактограммы: I_{hkl} – от текстурованного и $I^{э}_{hkl}$ – от бестекстурного (эталонного) образца.

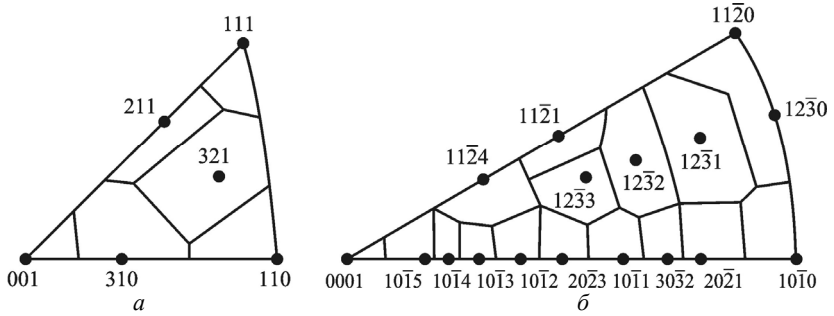


Рис. 9.176. Стереографические треугольники для кристаллов с областями A_{hkl}: *а* – ОЦК кристалл; *б* – ГПУ кристалл с отношением осей $c/a = 1{,}59$

Около каждого полюса указывают соответствующую *полюсную плотность* P_{hkl}:

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I^{э}_{hkl}} \frac{\sum P_{hkl}}{\sum (I_{hkl} / I^{э}_{hkl})}, \qquad (9.356)$$

причем суммирование проводится по всем полюсам.

Для вычисления полюсной плотности P_{hkl} используют несколько нормировок. Первоначально использовали *нормировку по Харрису*, предполагавшую, что при большом числе рефлексов n, $\overline{P}_{hkl} = (1/n)\sum P_{hkl} = 1$,откуда

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I^{э}_{hkl}} \frac{1}{(1/n)\sum (I_{hkl} / I^{э}_{hkl})}. \qquad (9.357)$$

Это допущение справедливо только для триклинных кристаллов, где все рефлексы имеют один и тот же множитель повторяемости.

В *нормировке Морриса* учитывается неравномерность распределения анализируемых нормалей в области стереографического треугольника. Каждому полюсу приписывается вес A_{hkl}, пропорциональный доле площади стереографического треугольника вокруг нормали к (*hkl*), ограниченной большими кругами, делящими угловые расстояния между соседними нормалями на стереографической проекции пополам $\left(\sum_{\Delta} A_{hkl} = 1 \right)$. Условием нормировки явля-

ется $\bar{P}_{hkl} = \sum A_{hkl} P_{hkl} = 1$, и полюсная плотность выражается соотношением

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I^{э}_{hkl}} \frac{1}{\sum A_{hkl} (I_{hkl} / I^{э}_{hkl})}. \qquad (9.358)$$

В *нормировке Вильсона* учитывается вес полюса нормали, обусловленный множителем повторяемости M_{hkl}, и полюсная плотность принимает вид

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I^{э}_{hkl}} \frac{\sum M_{hkl}}{\sum M_{hkl} (I_{hkl} / I^{э}_{hkl})}. \qquad (9.359)$$

Сравнительный анализ методов нормировки показывет, что нормировки по Моррису и Вильсону точнее учитывают распределение полюсной плотности на сфере проекций.

9.8.4. Функция распределения ориентаций

Определенная ранее функция распределения ориентаций $f(\boldsymbol{g})$[1] задается в ориентационном пространстве, которое представляет собой трехмерное пространство, каждая точка которого определяется тремя декартовыми координатами – эйлеровскими углами φ, θ, ψ. Поскольку ориентационное пространство является пространством, связанным с непрерывной группой вращения, то проводится инвариантное интегрирование

$$\int f(\mathrm{g})\, \mathrm{d}\,\mathrm{g} = \int\int\int f(\varphi, \theta, \psi)\, I(\varphi, \theta, \psi)\, \mathrm{d}\varphi\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\psi, \qquad (9.360)$$

где инвариантный множитель $I(\varphi, \theta, \psi)$ имеет вид

$$I(\varphi, \theta, \psi) = \sin\theta/(8\pi^2). \qquad (9.361)$$

Ориентационное пространство обладает определенной симметрией. Эквивалентность ориентаций из-за симметрии кристалла и образца проявляется в наличии соответствующей симметрии в ориентационном пространстве. При изучении прокатанного образца с

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.6.2.

кубической решеткой ограничиваются рассмотрением ориентаций, лежащих в элементарном кубе: $0 \le \varphi \le 90°$; $0 \le \theta \le 90°$; $0 \le \psi \le 90°$.

В каждой точке ориентационного пространства задана ориентационная матрица $\boldsymbol{g}(\varphi, \theta, \psi)$, которая имеет вид[1]:

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi\cos\psi - \cos\theta\sin\varphi\sin\psi & -\cos\varphi\sin\psi - \cos\theta\sin\varphi\cos\psi & \sin\theta\sin\varphi \\ \sin\varphi\cos\psi + \cos\theta\cos\varphi\sin\psi & -\sin\varphi\sin\psi + \cos\theta\cos\varphi\cos\psi & -\sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\psi & \sin\theta\cos\psi & \cos\theta \end{pmatrix}. \quad (9.362)$$

Ориентационная матрица $\boldsymbol{g}(\varphi,\theta,\psi)$, как любая матрица ортогонального преобразования, в пассивной интерпретации обеспечивает переход из системы координат образца K_A в систему координат кристалла K_B

$$K_B \xleftarrow{\mathrm{g}(\varphi,\,\theta,\,\psi)} K_A$$

т.е.
$$\boldsymbol{n}_{hkl} = \boldsymbol{g}(\varphi, \theta, \psi)\, \boldsymbol{n}_{XYZ}. \quad (9.363)$$

Таким образом, матрицы-столбцы $\boldsymbol{g}_{*1}$, $\boldsymbol{g}_{*2}$, $\boldsymbol{g}_{*3}$ ориентационной матрицы $\boldsymbol{g}(\varphi,\theta,\psi)$ определяют кристаллографические индексы главных осей системы координат образца K_A (НП, ПН, НН), что позволяет рассчитывать обратные полюсные фигуры.

Обратное преобразование с помощью матрицы $\boldsymbol{g}^{-1}(\varphi,\theta,\psi) = \tilde{\boldsymbol{g}}(\varphi,\,\vartheta,\,\psi)$ дает возможность определять координаты полюса $\boldsymbol{n}_{hkl}$ в системе координат образца, т.е. рассчитывать прямые полюсные фигуры:

$$\boldsymbol{n}_{XYZ} = \tilde{\boldsymbol{g}}(\varphi, \vartheta, \psi)\, \boldsymbol{n}_{hkl}. \quad (9.364)$$

Гармонический метод определения ФРО. А.С. Виглин предложил провести разложение ФРО $f(\boldsymbol{g})$ в ряд по обобщенным сферическим функциям

$$f(\boldsymbol{g}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=-l}^{+l} C_l^{mn}\, T_l^{mn}(\boldsymbol{g}), \quad (9.365)$$

где C_l^{mn} – коэффициенты разложения, T_l^{mn} – обобщенные сферические функции.

[1] Там же. П. 1.2.5.

Прямые полюсные фигуры P_{hkl} и ФРО связаны интегральным уравнением

$$P_{hkl}(\alpha,\beta)=\frac{1}{2\pi}\int f(\mathrm{g})\,\mathrm{d}\gamma, \qquad (9.366)$$

где α, β – угловые полярные координаты направления $\boldsymbol{n}_{hkl}$ в системе координат образца, γ – угол вращения вокруг $\boldsymbol{n}_{hkl}$.

Существуют различные решения этого уравнения относительно $f(\boldsymbol{g})$. Так, Бунге предложил проводить разложение по обобщенным сферическим функциям $\ddot{T}_l^{\mu\nu}(\boldsymbol{g})$, учитывающим симметрию кристалла и образца

$$f(\mathrm{g})=\sum_{l=0}^{L}\sum_{\mu=-l}^{M(l)}\sum_{\nu=-l}^{N(l)} C_l^{\mu\nu}\,\ddot{T}_l^{\mu\nu}(\mathrm{g}), \qquad (9.367)$$

где l – порядок гармоники, $C_l^{\mu\nu}$ – коэффициенты разложения, содержащие всю информацию о текстуре исследуемого материала.

Разложение прямой полюсной фигуры в ряд по сферическим функциям дает

$$P_{hkl}(\alpha,\beta)=\sum_{l=0}^{L}\sum_{\mu=-l}^{+l}F_l^{\nu}(hkl)\,\ddot{K}_l^{\nu}(\alpha,\beta), \qquad (9.368)$$

где $\ddot{K}_l^{\nu}$ – сферические функции, отвечающие симметрии прокатки.

Коэффициенты $F_l^{\nu}(hkl)$ измеренной прямой полюсной фигуры связаны с коэффициентами $C_l^{\mu\nu}$ неизвестной функции $f(\boldsymbol{g})$ системой уравнений

$$F_l^{\nu}(hkl)=[4\pi/(2l+1)]\sum_{\mu=-l}^{+l}C_l^{\mu\nu}\ddot{K}_l^{\mu}(\theta_{hkl},\rho_{hkl}), \qquad (9.369)$$

где θ_{hkl}, ρ_{hkl} – угловые координаты нормали к плоскости (hkl) в кристаллографической системе координат.

Число уравнений, определяемое числом измеренных прямых полюсных фигур, превышает число неизвестных коэффициентов $C_l^{\mu\nu}$. Для кубических кристаллов при l = 22 требуется, как минимум, использовать три прямые полюсные фигуры. Чем ниже симметрия, тем больше число необходимых для расчетов прямых полюсных фигур.

Вычисленные коэффициенты $C_l^{\mu\nu}$ позволяют по (9.367) восстановить функцию $f(\boldsymbol{g})$.

Векторный метод определения ФРО. Ориентационное пространство разбивают на N ячеек ($N \sim 2000$), причем в пределах каждой j-ячейки функция $f(\boldsymbol{g})$ считается постоянной.

Функцию $f(\boldsymbol{g})$ представляют в виде вектора $\boldsymbol{f}$ – матрицы-столбца $N\times1$ с $f_j = f(\boldsymbol{g}_j)$ компонентами. Аналогично прямую полюсную фигуру P_{hkl} разбивают на M частей ($M \sim 3000$), в пределах каждой i-й области функция P_{hkl} остается постоянной, т.е. P_{hkl} представляют в виде матрицы-столбца $M\times1$ $\boldsymbol{p}$с p_j компонентами.

Для j-й ячейки функции $f(\boldsymbol{g})$ известна ориентационная матрица $\boldsymbol{g}_j$ и, следовательно, в соответствии с выражением (9.369) известны координаты точек прямой полюсной фигуры P_{hkl}, на которые влияет f_j текстурная компонента. Это позволяет записать матричное соотношение

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{W}\boldsymbol{f}, \tag{9.370}$$

где $\boldsymbol{W}$ матрица размерности $M\times N$. Матрица $\boldsymbol{W}$ имеет простой вид и вычисляется для каждой полюсной фигуры. Действительно, если f_j влияет на несколько элементов матрицы $\boldsymbol{p}$ (например, на элементы p_r, p_s, p_t), то элементы w_{rj}, w_{sj}, w_{tj} j-столбца матрицы $\boldsymbol{W}$ равны 1, а остальные элементы$w_{*j}$$j$-го столбца равны 0.

Соотношение (9.370) является переопределенной системой линейных уравнений, решение которой с использованием метода наименьших квадратов имеет вид

$$\boldsymbol{f} = (\tilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{W})^{-1}\tilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{p}\,. \tag{9.371}$$

Определенные математические сложности связаны с решением системы из $3\cdot10^3$ уравнений с $2\cdot10^2$ неизвестных, с обращением матрицы $\tilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{W}$ с размерностью 2000×2000.

Как видно из соотношения (9.370) компоненты f_j ФРО можно определить при использовании даже одной неполной ППФ; если имеется несколько ППФ, то для решения (9.370) можно предварительно рассчитать составную матрицу $\boldsymbol{W}$.

Для проверки корректности указанного метода проводили расчет ФРО по неполной ППФ и затем по 9.366 рассчитывали полную

ППФ. Полученная ППФ хорошо согласовывалась с исходной полной ППФ.

Некоторые примеры ФРО. Результаты расчетов обычно представляют графически в виде сечений эйлеровского пространства (при постоянном значении одного из углов), на которые нанесены уровни равной вероятности ориентировок. Любая ориентировка $\{hkl\}\langle mnp\rangle$ изображается точкой в эйлеровском пространстве. Как видно из уравнения (9.362), индексы плоскости прокатки (hkl) определяются двумя углами Эйлера θ и ψ, а индексы направления прокатки $[uvw]$ – тремя углами φ, θ и ψ. Поэтому плоскости прокатки $\{hkl\}$ в трехмерном ориентационном пространстве представлены линиями постоянных θ и ψ, а соответствующие направления прокатки $\langle uvw\rangle$ – точками вдоль этих линий (рис. 9.177).

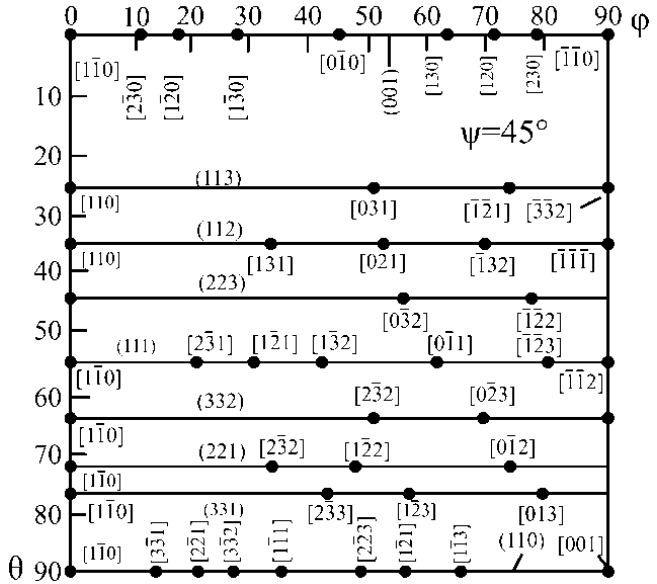


Рис. 9.177. Карта сечения ФРО для ГЦК кристалла при $\psi = 45°$

На рис. 9.178 показаны уровни равной вероятности ориентировок в сечениях ФРО с шагом $\Delta\psi = 5°$ для прокатанной латуни. По этим сечениям оценивают как положение текстурных максимумов в ориентационном пространстве, так и их размытие.

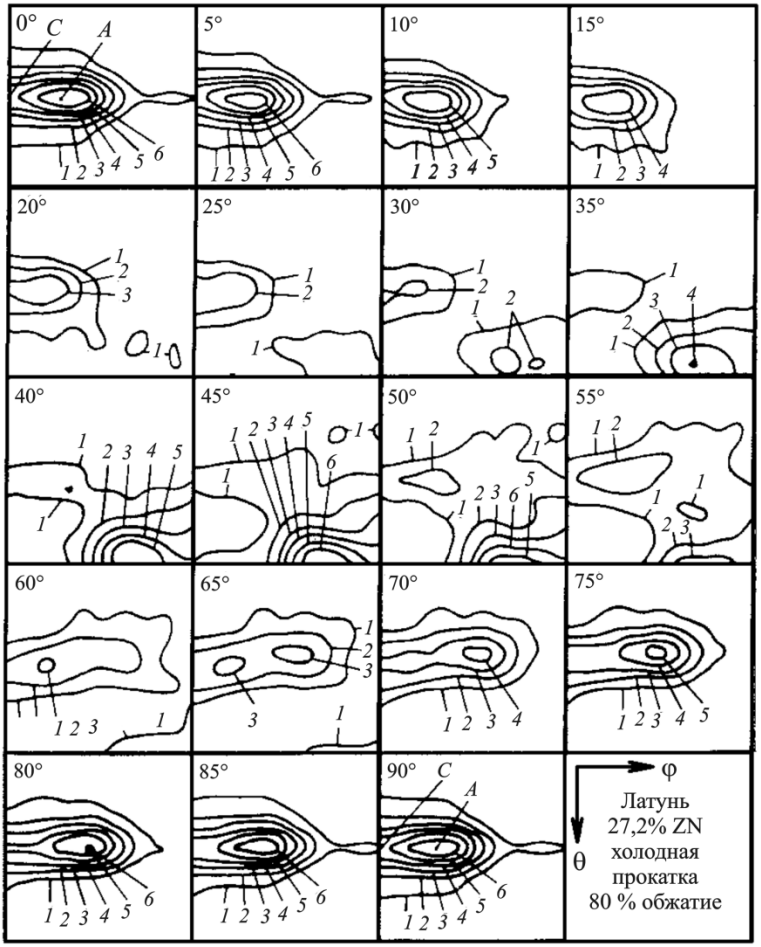


Рис. 9.178. Сечения ФРО при $\Delta\psi = 5°$ для холоднокатаной латуни

Пространственное изображение ФРО для различных типов текстур приведено на рис 9.179.

С помощью анализа ФРО развиты новые представления о текстуре различных материалов, о текстурных переходах и природе ряда процессов, протекающих в металлах и сплавах. Важным преимуществом метода ФРО является возможность расчета анизотропии упругих, пластических и других свойств материалов.

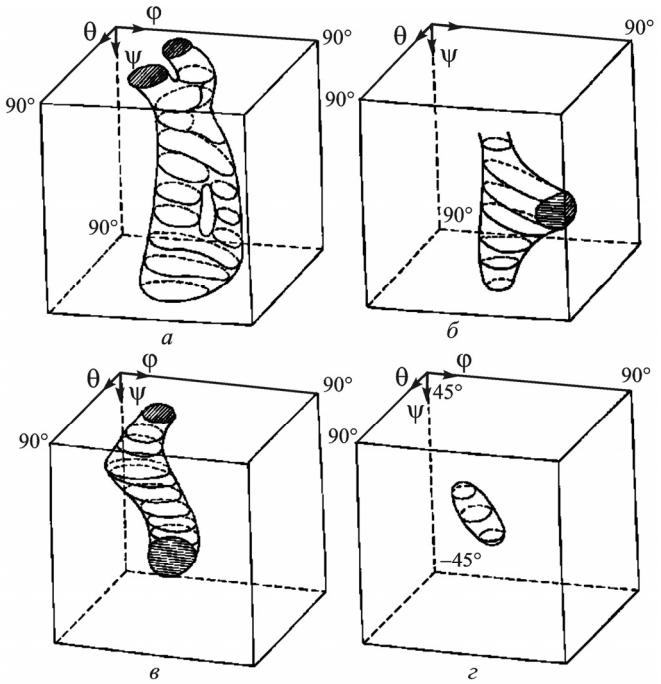


Рис. 9.179. Пространственное изображение сечений на полувысоте ФРО:
а – рекристаллизованное α-Fe; *б* – деформированное прокаткой α-Fe;
в – деформированная прокаткой Cu; *г* – деформированная прокаткой латунь

9.9. Рентгеновский фазовый анализ

Фазовым анализом называется установление наличия фаз в исследуемом образце, их идентификация (качественный анализ) и определение относительного содержания фаз (количественный анализ).

9.9.1. Качественный фазовый анализ

Качественный рентгеновский фазовый анализ строится на следующих принципах:

- каждое кристаллическое вещество характеризуется своим, вполне определенным дифракционным спектром;

- смесь веществ дает спектр, являющийся суперпозицией спектров этих индивидуальных веществ.

Измеренные относительные интенсивности линий и определенные по рентгенограмме межплоскостные расстояния называются *рентгеновской характеристикой вещества*. Самые сильные линии данного вещества называют *реперными*. Эти линии исчезают на рентгенограмме последними, когда содержание данной фазы в образце уменьшается. По реперным линиям обычно и выявляют фазы. Минимальное количество вещества, при котором еще заметны реперные линии, определяет *чувствительность* фазового анализа.

Чувствительность качественного фазового анализа зависит от интенсивности дифракционных линий, которые дает на рентгенограмме исследуемое вещество. Как известно, интенсивность линий для порошкового образца определяется соотношением

$$I_{hkl} = I_0 \, n^2 \lambda^3 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta\cos\theta} F^2(H) \, e^{-2M} \, A(\mu,\theta) V \, M_{hkl} . \quad (9.372)$$

Чувствительность, таким образом, определяется относительной интенсивностью линий разных фаз в образце. Относительная интенсивность линий зависит от множителя повторяемости M_{hkl}, структурного множителя $F^2(H)$, рассеивающей способности входящих в состав фазы атомов и соотношения между коэффициентами поглощения фаз, составляющих образец.

Чем выше симметрия кристаллической структуры фазы, тем большие значения имеют множители повторяемости, тем выше интенсивность линий на рентгенограмме и чувствительность анализа. Для кубических решеток множитель повторяемости достигает максимального значения (M_{hkl} = 48). Поэтому фазы с такой решеткой обнаруживаются при сравнительно малом содержании. Так, остаточный аустенит с ГЦК решеткой в стали выявляется при содержании его порядка 1 %, а цементит (ромбическая сингония) – лишь около 10 %.

Из-за разности в структурных множителях γ-Fe (ГЦК решетка, 4 атома на ячейку) выявляется при содержании в четыре раза меньшем, чем α-Fe (ОЦК решетка, 2 атома на ячейку), поскольку $|F|^2_{\gamma\text{-Fe}} \Big/ |F|^2_{\alpha\text{-Fe}} = 4$.

Интенсивность рассеянных рентгеновских лучей тем выше, чем больше атомный номер рассеивающего элемента. Поэтому фаза с большими атомными номерами входящих в нее элементов выявляется при малом ее содержании в смеси с фазами, состоящими из легких элементов, которые имеют к тому же низкие коэффициенты поглощения. Наоборот, фаза с малым атомным номером (с низкой рассеивающей способностью) в смеси с сильно поглощающими фазами (состоящими из тяжелых элементов) выявляется лишь при сравнительно большом содержании. Так, в смеси вольфрама ($Z = 74$) с медью ($Z = 29$) линии вольфрама обнаруживаются при минимальном содержании около 0,1 %, а линии меди – не менее 1 %.

Чувствительность метода зависит также от факторов, вызывающих уширение рентгеновских линий. Размытые линии выявить сложнее, чем резкие, поэтому наличие микроискажений или дисперсных кристаллов (менее 0,1 мкм) снижает чувствительность. Ухудшает чувствительность также крупнозернистость образца, приводящая к точечному строению линий рентгенограммы и, следовательно, к снижению точности промера расстояний между линиями. Вращением образца иногда удается избавиться от пунктирных линий.

В зависимости от того, какие из перечисленных факторов действуют в большей или меньшей степени в каждом конкретном случае, чувствительность рентгеновского фазового анализа для разных образцов может составлять величину от десятых долей до десятка процентов.

Чувствительность качественного фазового анализа можно повысить улучшением техники рентгеновской съемки и соответствующей подготовкой анализируемого образца. Применение дифрактометров также приводит к повышению чувствительности фазового анализа. Это связано с тем, что при фокусировке по Брэггу – Брентано рассеянные лучи не фокусируются, и поэтому уровень фона здесь значительно ниже, чем при фотографическом методе регистрации. При фазовом анализе с использованием дифрактометра предпочтительной является схема записи по точкам, позволяющая выделить очень слабые линии, которые обычно не выявляются при непрерывной записи дифрактограммы.

Уровень фона на рентгенограмме или дифрактограмме уменьшается при оптимальным подборе напряжения на рентгеновской трубке. Так, для трубки с медным анодом оптимальное напряжение составляет 25–30 кВ, для хромового анода – 25 кВ.

Чувствительность метода также повышается при правильном приготовлении образца. Перед съемкой целесообразно проводить химическую очистку анализируемых порошков от загрязнений. При съемке шлифов из сталей или сплавов химическое или электрохимическое травление позволяет обогатить поверхность образца карбидами или интерметаллидами, так как при соответствующем подборе травителя растворяется матрица и остаются частицы определяемой фазы.

Если объемная доля анализируемой фазы находится на границе или ниже чувствительности метода, эту фазу необходимо выделить из образца, растворяя основу сплава. Наиболее часто используют анодное растворение (образец служит анодом) в электролите, который подбирают так, чтобы, растворяя матрицу, он в то же время не реагировал с анализируемой фазой. Анодное растворение используют, в частности, при анализе неметаллических включений в стали, где их объемная доля всегда велика.

Методика качественного фазового анализа. Если образец однофазный, то определение этой фазы представляется простой задачей. Сложность определения возрастает с увеличением числа химических соединений, составляющих образец.

Для проведения качественного фазового анализа часто пользуются картотекой *ASTM* (*American Society for Testing Materials*), а в настоящее время картотекой *ASTM-JCPDS* (*Joint Committee on Powder Diffraction Standarts*). На рис. 9.180 показана одна из карточек этой картотеки.

На карточке указываются химическая формула соединения, а также пространственная группа, периоды элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и индексы дифракционных линий. Приведен полный перечень линий данного вещества и их относительные интенсивности, а также условия съемки рентгенограммы. Включаются также такие физические характеристики, как плотность, цвет, оптические свойства. В верхней части карточки указаны межплоскостные расстояния d трех самых сильных линий и их относительные интенсивности, а также линия с наибольшим меж-

плоскостным расстоянием. Обязательно указывается цитируемый литературный источник.

d, Å	3,46	2,70	1,85	4,78
I/I_1	100	100	100	60

Ti_2O_5
Titanium Oxide (Anosovite)

Rad. CuK_α λ 1.5418 Filter Ni Dia. 86.0
Cut off *I*/I_1 Visual estimate
Ref. Zdanov and Rusakov, Doklad Akad. Nauk SSSR 82 901 (1952) and Min. Ass. **11** 415 – 536 (1952)

Sys. Orthorhombic S. G. D_{2H}^{17} – Cmcm
a_0 3.754 b_0 9.474 c_0 9.734 *A* 0.396 *C* 1.027
α β γ *Z*4 *Dx* 4.29
Ref. Ibid.

εα *n*ωβ εγ Sign
2*V* *D* 4.19 *mp* Color
Ref. Ibid.

Synthetic material and from Ti-rich blast furnace Slags

d, Å	*I*/I_1	*hkl*
4,78	60	020
3,46	100	110
2,70	100	023
2,42	60	130
3,37	40	040
2,17	60	024
2,14	20	042
1,93	80	043
1,85	100	200
1,81	40	025
1,73	60	134
1,65	60	006
1,62	80	060
1,58	20	
1,54	100	
1,53	80	
1,49	20	
1,42	80	

Рис. 9.180. Пример карточки из картотеки *ASTM*

Картотека имеет несколько указателей. В алфавитном указателе по алфавиту перечислены все вещества, имеющиеся в картотеке (отдельно органические и неорганические), номер соответствующей карточки и три наиболее сильные линии. В другом указателе все имеющиеся вещества перечислены в порядке убывания межплоскостных расстояний, которые разбиты на группы и подгруппы по величине *d* вторых и третьих линий. Наконец, имеется указатель Финка, в котором приводятся данные по восьми наиболее интенсивным линиям каждой фазы. Относительные интенсивности не приводятся.

Каждое вещество записано в восьми различных местах указателя. В первой записи межплоскостные расстояния *d* расположены слева направо в порядке убывания. В других записях *d* приводятся в порядке циклической перестановки. Как и в прежнем указателе, эти совокупности значений *d* разбиты на группы и подгруппы. Идентификацию вещества ведут по наибольшему значению *d* рентгенограммы, по которому находят *группу Финка*. В этой группе проводят систематический поиск, используя каждое из значений *d* (в порядке их убывания) в качестве второй линии. В случае неудачи за наибольшее значение принимают другое *d*, и операцию повторяют до полной идентификации вещества.

В последнее время, с учетом повсеместного применения компьютеров, картотека приняла вид электронной базы данных с развитой системой поиска информации по различным критериям.

Следует отметить, что идентификацию вещества по картотеке ASTM-JCPDS нельзя проводить независимо от других методов, таких, как химический и спектральный анализы. Это объясняется тем, что различные вещества могут давать одинаковые рентгенограммы.

К сожалению, справочные таблицы не содержат данных о наборе межплоскостных расстояний фазы (твердого раствора) с широкой областью гомогенности. В этом случае для индицирования фазы следует, проиндицировав рентгенограмму, найти периоды решетки и сопоставить их с табличными значениями для фазы с граничными концентрациями.

Очень часто бывает, что в картотеке отсутствуют карточки веществ, которые встречаются в практике некоторых лабораторий. Кроме того, при исследовании новых диаграмм состояния обнаруживают еще не исследованные фазы. В этом случае рентгеновская лаборатория сама должна получить необходимые эталонные рентгенограммы. Такие рентгенограммы удобно представить в виде графиков, на которые нанесены дифракционные линии, причем интенсивность этих линий *I* выражена в условной пятибалльной шкале – так называемые «*штрих-диаграммы*». Абсциссой на этих графиках является значение *d* или, если используется одно излучение, угол θ (рис. 9.181).

При проведении качественного анализа рентгенограмму исследуемого образца также изображают в виде аналогичного графика.

Затем сравнивают спектр линий исследуемого вещества с линиями эталонных веществ. При сравнении линий обращают внимание на то, что соотношение интенсивностей линий для данной фазы должно сохраниться, даже при нахождении в смеси. Если обнаружено совпадение сильной линии образца с сильной линией эталона, то такое же совпадение должно наблюдаться и для остальных линий образца.

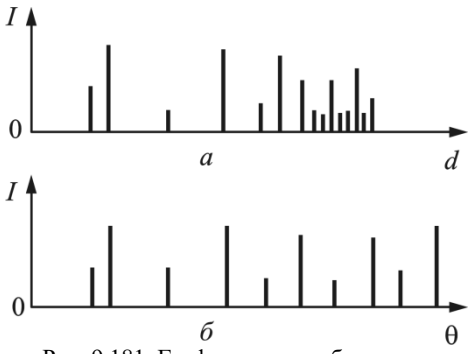


Рис. 9.181. Графическое изображение рентгенограммы – распределение интенсивности в зависимости от межплоскостного расстояния *d* (*а*) и от угла θ (*б*)

Если слабая линия образца совпадает с сильной линией эталона, то это означает низкое содержание данной фазы в образце, и некоторые ее более слабые линии могут вообще не присутствовать на рентгенограмме. Возможен случай наложения линий двух различных фаз, при этом на рентгенограмме исследуемого образца такая линия будет более сильной, чем на рентгенограмме эталонного образца.

9.9.2. Количественный фазовый анализ

Количественный фазовый анализ основан на том, что интенсивность дифракционных линий данной фазы пропорциональна объемной доле фазы в образце. Поскольку измерение абсолютной интегральной интенсивности линии является сложной задачей, для проведения количественного анализа сравнивают интенсивности линий двух фаз (по одной линии от каждой фазы) или линию анализируемой фазы с линией одновременно снимаемого эталонного вещества. Сравниваемые линии называют *аналитическими*. В качестве аналитической обычно выбирают самую интенсивную линию фазы, если на нее не накладываются линии от других присутствующих в образце фаз. Образцы для проведения количественного фазового анализа должны быть бестекстурными (порошковыми), в

противном случае при расчетах необходимо учитывать влияние текстуры.

Для проведения количественного фазового анализа, связанного с измерением интенсивности линий, целесообразно использовать рентгеновские дифрактометры.

Существует много разновидностей методов рентгеновского количественного фазового анализа, описанных в специальной литературе.

Анализ двухфазной смеси методом градуировочной кривой. В соответствии с выражением (9.180) интегральная интенсивность отражения *HKL*α-фазы для поликристалла имеет вид

$$I^{\alpha}_{HKL} = k\,P(\theta_{HKL})^{\alpha}\,(F^2_{HKL})^{\alpha}\,\frac{1}{2\mu}\,M^{\alpha}_{HKL}\,\frac{p^{\alpha}}{(V^2_{\text{яч}})^{\alpha}}, \qquad (9.373)$$

где k – постоянная для всех линий рентгенограммы величина, $P(\theta_{HKL})^{\alpha}$ – угловой множитель, $(F^2_{HKL})^{\alpha}$ – структурный множитель, M^{α}_{HKL} – множитель повторяемости, $V^{\alpha}_{\text{яч}}$ – объем элементарной ячейки α-фазы, p^{α} – объемная доля α-фазы, μ – коэффициент линейного ослабления излучения.

Для двухфазной смеси $p^{\beta} = 1 - p^{\alpha}$ имеем

$$\frac{I^{\alpha}_{HKL}}{I^{\beta}_{H'K'L'}} = \frac{P(\theta_{HKL})^{\alpha}\,(F^2_{HKL})^{\alpha}\,M^{\alpha}_{HKL}\,(V^2_{\text{яч}})^{\beta}}{P(\theta_{H'K'L'})^{\beta}\,(F^2_{HKL})^{\beta}\,M^{\beta}_{H'K'L'}\,(V^2_{\text{яч}})^{\alpha}}\,\frac{p^{\alpha}}{1-p^{\alpha}} = K^{\alpha\beta}\,\frac{p^{\alpha}}{1-p^{\alpha}}. \qquad (9.374)$$

Таким образом, отношение интенсивностей выбранных аналитических линий α- и β- фаз линейно зависит от величины $p^{\alpha}/(1 - p^{\alpha})$. Значение коэффициента $K^{\alpha\beta}$ рассчитывается теоретически или определяется экспериментально из рентгенограмм различных по объемной доле специально приготовленных смесей α- и β-фаз.

После построения градуировочного графика объемная доля α-фазы в анализируемой пробе определяется по найденному из опыта отношению интенсивностей $I^{\alpha}_{HKL}/I^{\beta}_{H'K'L'}$.

Метод применим для изучения как порошковых образцов, так и шлифов. Его можно также использовать для определения относительного содержания двух каких-либо фаз многофазных композиций.

Метод внутреннего стандарта. Метод применим только для порошковых образцов. К анализируемому порошку добавляют известное количество порошка стандартного вещества.

В качестве стандарта используют порошки химически стабильных веществ с кубической решеткой, дающие на рентгенограммах интенсивные и узкие линии. Желательно, чтобы линии стандарта и фазы не накладывались на линии анализируемой смеси.

После тщательного перемешивания определяют отношение интенсивности аналитических линий анализируемой фазы и стандарта. Используя предварительно построенный график для двухфазной смеси фазы и стандарта в координатах $I_{фаз}/I_{ст} = f(p_{фаз}/p_{ст})$, находят отношение их объемных долей, а зная $p_{ст}$, окончательно определяют $p_{фаз}$.

Недостатком метода внутреннего стандарта является то, что добавление эталонного вещества приводит к разбавлению определяемых фаз, а следовательно, к снижению чувствительности и точности анализа количества фазы при ее малом содержании.

Метод внешнего стандарта. Если анализируемый образец нельзя превратить в порошок, то определяют интенсивность попеременно исследуемого образца и эталона. По отношению интенсивности аналитических линий фазы и стандарта с помощью предварительно построенного градуировочного графика находят содержание в образце анализируемой фазы так же, как и в случае метода внутреннего стандарта.

При анализе методом внешнего стандарта количество фаз в образце не имеет значения, но существенно, чтобы коэффициент поглощения образца не изменялся значительно, так как интенсивность линий эталона не зависит от μ образца, а остается постоянной. Если изменение фазового состава пробы сопровождается существенным изменением μ, то описываемый метод не пригоден.

Точность количественного фазового анализа зависит от качественного фазового состава, стабильности работы дифрактометра, количества определяемой фазы. Обычно точность составляет 5–10 % от определяемой величины, а путем многократных измерений интенсивности точность можно довести до 1%.

Подход Фиалы в количественном фазовом анализе. Рентгендифракционному спектру $\{d_i, I_i\}$ соответствует n-мерный спектр,

который формируется следующим образом: диапазон изменения d от 1 до 10 Å равномерно разбивается на промежутки по $\delta d = 0{,}01$ Å, длина которых в среднем соответствует точности определения d.

Тогда i-ю фазу представляют вектором-столбцом $\boldsymbol{Y}_i$, а образец – вектором-столбцом $\boldsymbol{X}$.Теперь задача количественного фазового анализа сводится к математической задаче оптимального разложения вектора $\boldsymbol{X}$ по базисным векторам $\boldsymbol{Y}_i$

$$\begin{cases} \left|\boldsymbol{X} - \sum c_i \boldsymbol{Y}_i\right|^2 \to \min, \\ c_i \geq 0. \end{cases} \tag{9.375}$$

Основная трудность проведения фазового анализа по методу Фиалы связана с необходимостью использования абсолютных значений интенсивности дифракционных линий анализируемых фаз.

9.10. Рентгенографический анализ твердых растворов

Твердые растворы – фазы переменного состава, имеющие такой же тип кристаллической решетки, как и растворитель. Различают три типа твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания[1].

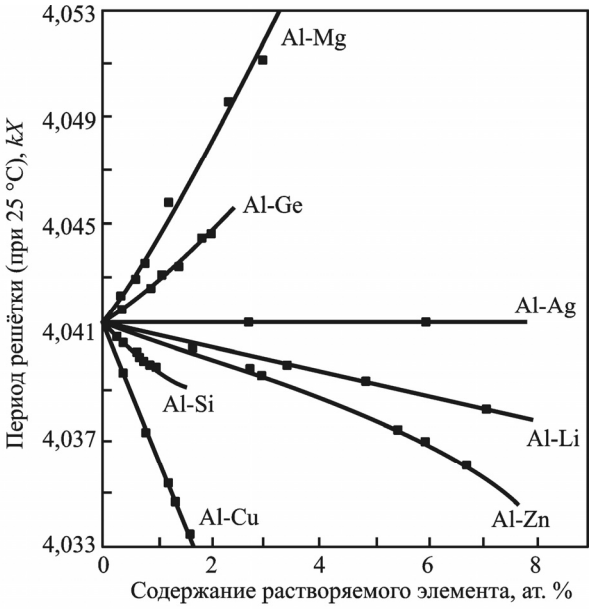
В твердых растворах замещения атомы растворенного вещества располагаются в узлах кристаллической решетки, замещая атомы растворителя. При растворении одного металла в другом всегда образуются твердые растворы замещения.

При образовании твердого раствора внедрения атомы растворенного элемента располагаются в межузлиях кристаллической решетки растворителя. По типу внедрения растворяются чаще всего неметаллы с малым атомным радиусом (H, C, N, B) в переходных металлах. В частности, к твердым растворам внедрения относятся феррит и аустенит. Существуют также растворы внедрения на основе химических соединений.

Твердые растворы вычитания образуются лишь на основе химических соединений. В таких растворах избыточные атомы растворенного элемента занимают нормальные позиции, некоторые же позиции атомов второго компонента оказываются свободными.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.4.6.

а



б

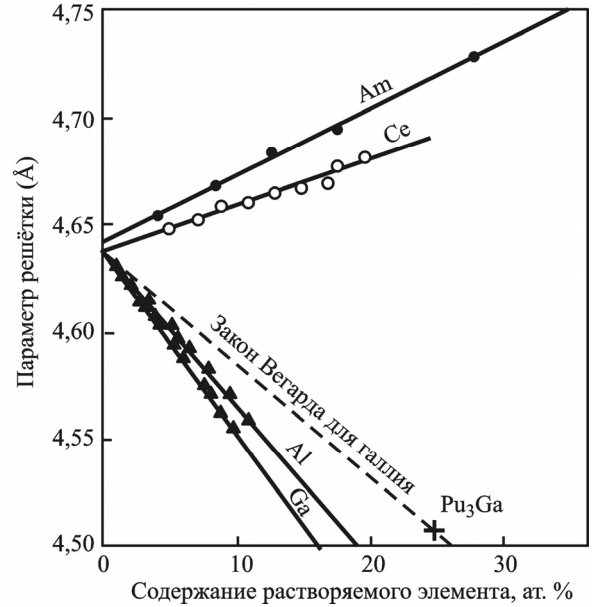


Рис. 9.182. Зависимость периода решетки твердого раствора от атомной концентрации второго компонента для сплавов на основе Al (*а*) и δ-Pu (*б*)

Если считать атомы, образующие твердый раствор, несжимаемыми шарами, то период решетки твердого раствора определяется *правилом Вегарда*

$$a = a_0 + \alpha c, \tag{9.376}$$

где a, a_0 – периоды решетки твердого раствора и растворителя соответственно; c – атомная концентрация растворенного компонента; α – коэффициент пропорциональности. На рис. 9.182 приведены примеры зависимости периода решетки от атомной концентрации второго компонента для некоторых твердых растворов замещения.

Отклонения от правила Вегарда связаны с изменением электронной структуры, локальным порядком, магнитными и многими другими свойствами твердых растворов.

Образование твердых растворов внедрения всегда сопровождается увеличением объема элементарной ячейки. Если решетка кубическая, то период a растет (рис. 9.183).

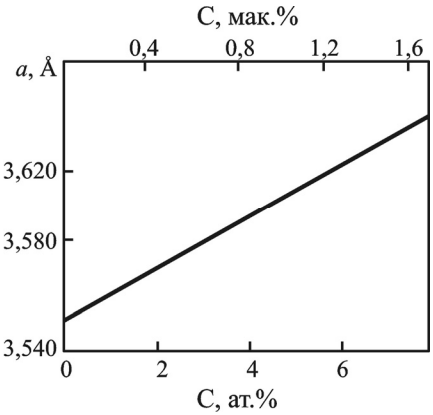


Рис. 9.183. Зависимость периода решетки твердого раствора внедрения от атомной концентрации второго компонента для γ-Fe-C

В случае некубической решетки один период может увеличиваться, а другой уменьшаться, но в результирующее изменение должно приводить к росту объема элементарной ячейки. Это иллюстрирует зависимость периодов решетки мартенсита от содержания углерода (рис. 9.184), для которого период a уменьшается, а период c растет с увеличением содержания углерода.

Приведенный график показывает, что симметрия решетки при образовании твердого раствора может также изменяться. В данном случае кубическая структура α-железа при внедрении в нее атомов углерода становится тетрагональной, причем степень тетрагональности, характеризуемая отношением осей c/a, с увеличением содержания углерода растет.

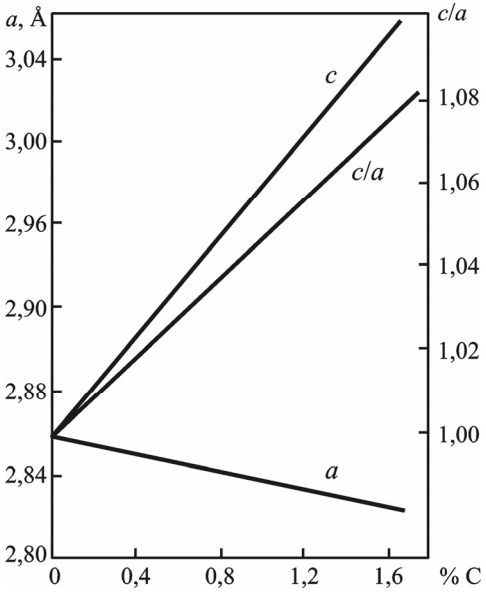


Рис. 9.184. Зависимость периодов решетки *a*, *c* и отношения *c*/*a* от содержания углерода в тетрагональной решетке мартенсита

9.10.1. Определение типа твердого раствора

Тип твердого раствора определяется рентгенографическим исследованием, при котором проводится прецизионное измерение периодов решетки. Кроме того, должна быть экспериментально измерена плотность сплавов и определен химический состав.

Зависимость периодов решетки от концентрации твердого раствора не позволяет однозначно определить его тип, поскольку период решетки растет с концентрацией для растворов внедрения и замещения ($r_A < r_B$, где r_A и r_B – радиусы атомов растворителя и растворенного вещества соответственно) и уменьшается для растворов вычитания и замещения ($r_A > r_B$).

Вопрос о том, к какому типу относится изучаемый твердый раствор, можно решить однозначно, определив число атомов (ионов) в элементарной ячейке. Если при образовании твердого раствора число частиц в ячейке остается неизменным, значит, раствор построен по типу замещения. При образовании твердого раствора внедрения или вычитания среднее число частиц в ячейке соответственно растет или уменьшается.

Число частиц n в элементарной ячейке определяют из сопоставления рентгенографических данных об объеме элементарной ячейки $V_{яч}$ и данных о плотности вещества ρ. Масса элементарной ячейки M равна

$$M = \rho V_{яч} = n m_{ср} = n A_{ср} \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24} \text{ г}, \qquad (9.377)$$

где $m_{ср}$ – средняя масса частицы, равная $A_{ср} \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ г, $A_{ср}$ – средняя относительная масса сплава, $1{,}66 \cdot 10^{-24}$г – атомная единица массы.

Таким образом, число атомов, приходящихся на элементарную ячейку, равно

$$n = V_{яч}\, \rho/(A_{ср} \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}). \qquad (9.378)$$

Если химический состав твердого раствора выражен в атомных долях c_1, c_2, …, то

$$A_{ср} = \sum_i c_i A_i \,. \qquad (9.379)$$

Если же состав твердого раствора выражен в массовых долях w_1, w_2,…, то

$$A_{ср} = \left(\sum_i w_i / A_i \right)^{-1} . \qquad (9.380)$$

Если в элементарной ячейке чистого металла содержится n_0 атомов, то, сравнивая это число с числом атомов в элементарной ячейке твердого раствора n, найденным экспериментально, получаем, что в твердом растворе замещения $n = n_0$, в твердом растворе внедрения $n > n_0$, в твердом растворе вычитания $n < n_0$.

Рассмотрим пример определения типа твердого раствора. Диоксид урана имеет структуру типа флюорита (CaF_2), ГЦК решетку, содержит четыре формульных частицы (молекулы UO_2) на элементарную ячейку, т.е. $n_0 = 4$. Теоретическая плотность UO_2 равна 10,96 г/см^3, период решетки a = 5,4691 Å. Как известно, диоксид урана является нестехиометрическим соединением, имеющим состав UO_{2+x}, где $(-0{,}32 < x < 0{,}2)$.

Для конкретного образца диоксида урана химическим анализом установили, что содержание урана 87,1 % и кислорода 12,9 %; по рентгеновским данным период решетки a = 5,457 Å. Для урана можно записать соотношение

$$A_U / [A_U + (2 + x) A_O] = 0{,}871, \qquad (9.381)$$

откуда получим $x = 0{,}19$, т.е. имеем соединение $UO_{2+0,19}$. Относительная молекулярная масса этого соединения равна

$$M = 239{,}03 + 2{,}19 \cdot 15{,}99 = 273{,}05.$$

Для расчета числа атомов в элементарной ячейке используют (9.378), подставляя вместо $A_{ср}$ вычисленное значение M

$$n = \frac{(5{,}457)^3 \cdot 10^{-24} \cdot 10{,}73}{273{,}05 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}} = 3{,}81. \qquad (9.382)$$

Таким образом, получили, что $n < n_0$ и, следовательно, исследованный образец является твердым раствором вычитания. Так как содержание урана в образце ниже содержания, отвечающего стехиометрическому составу, часть узлов ($0{,}19/4 \approx 5$ %) в подрешетке урана является вакантной. Наоборот, в образце с $x < 0$ вакантными остаются узлы в подрешетке кислорода.

Обобщая сказанное, можно предложить следующий способ определения типа твердого раствора. Если в элементарной ячейке чистого металла А содержится n_0 атомов, то сравнивая это число с числом атомов в элементарной ячейке твердого раствора n, найденным по рентгенографическим данным и экспериментальным значениям плотности, получаем, что в твердом растворе замещения $n = n_0$, в твердом растворе внедрения $n > n_0$, в твердом растворе вычитания $n < n_0$.

9.10.2. Изучение упорядочения твердых растворов

В некоторых случаях наблюдается упорядочение твердых растворов замещения[1]. Упорядочение реализуется при температуре ниже T_c (*точка Курнакова*). Тогда на рентгенограммах появляются дополнительные, сверхструктурные линии (в отличие от основных, структурных линий). *Сверхструктурные линии* имеют обычно меньшую интенсивность, чем структурные линии.

Рассмотрим упорядоченный сплав Cu_3Au. Базис для такой структуры записывается следующим образом:

$$\text{Au } (0\ 0\ 0);\ \text{Cu } (0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0). \qquad (9.383)$$

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.4.6.0.

Структурная амплитуда имеет четыре члена (см. п. 9.4.8):

$$F_{HKL} = f_{\text{Au}} + f_{\text{Cu}}[\cos\pi(K+L) + \\ +\cos\pi(H+L) + \cos\pi(H+K)], \qquad (9.384)$$

где f_{Au} и f_{Cu} – атомные множители Au и Cu соответственно. При H, K, L несмешанных (все четные или все нечетные) $F_{HKL} = f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}}$. Этот случай соответствует основным, структурным линиям. При H, K, L смешанных $F_{HKL} = f_{\text{Au}} - 3f_{\text{Cu}}$, что соответствует сверхструктурным линиям. Отношение интенсивностей для сверхструктурных $I_{\text{св}}$ и структурных $I_{\text{стр}}$ линий определяется отношением квадратов структурных амплитуд:

$$\frac{I_{\text{св}}}{I_{\text{стр}}} = \frac{(f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}})^2}{(f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}})^2} \approx \left(\frac{50}{166}\right)^2 \approx 0{,}1. \qquad (9.385)$$

Изучение упорядочения в сплавах по появлению сверхструктурных линий возможно только в том случае, если компоненты A и B, образующие твердый раствор имеют достаточно различающиеся атомные номера. Если их атомные номера близки, то интенсивность сверхструктурных линий почти равна нулю. Так, для сплава Cu – Zn это отношение интенсивностей равно 0,00029. Ясно, что в этом случае сверхструктурная линия не видна на рентгенограмме. Для изучения упорядочения подобных твердых растворов следует использовать дифракцию нейтронов (см. п.9.12.1).

Полученное отношение интенсивностей сверхструктурных и основных линий отвечает полному упорядочению сплава *(дальнему порядку*). При наличии частичного дальнего порядка вводят параметр дальнего порядка

$$\alpha = 1 - \omega_{\text{A}}/c_{\text{B}} = 1 - \omega_{\text{B}}/c_{\text{A}}, \qquad (9.386)$$

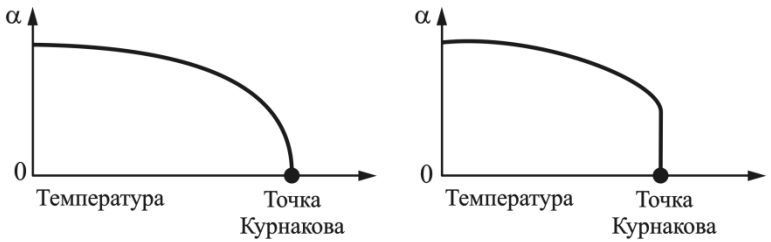
где ω_{A} (ω_{B}) – доля узлов типа 1 (2), занятая атомами B (A), а c_{B} (c_{A}) – атомная доля компонента B (A) в сплаве. При хаотическом распределении атомов по узлам (полном беспорядке) вероятность атома B попасть в «чужой» узел пропорциональна числу атомов B, и поэтому $\omega_{\text{A}} = c_{\text{B}}$ и $\alpha = 0$, а при полном порядке $\omega_{\text{A}} = \omega_{\text{B}} = 0$ и $\alpha = 1$.

Если в упорядоченном сплаве число узлов типа 1 равно числу узлов типа 2, то отношение интенсивностей для сверхструктурных $I_{\text{св}}$ и структурных $I_{\text{стр}}$ линий равно

$$\frac{I_{\text{св}}}{I_{\text{стр}}} = K(\theta)\alpha^2 \frac{(f_A - f_B)^2}{(f_A + f_B)^2}, \qquad (9.387)$$

где множитель $K(\theta)$ учитывает различие в брэгговских углах сверхструктурных и основных линий.

С повышением температуры степень дальнего порядка в разных упорядоченных фазах стехиометрического состава уменьшается по-разному: либо непрерывно падает вплоть до полного разупорядоченного (рис. 9.185,*а*) в точке Курнакова[1], либо сохраняет при приближении к этой точке конечные значения и лишь в этой точке скачком падает до нуля (рис. 9.185,*б*).



а *б*

Рис. 9.185. Изменение степени дальнего порядка α в сплаве стехиометрического состава при изменении температуры: *а* – фазовый переход II рода; *б* – фазовый переход I рода

В фазах CuAu и Cu_3Au процесс разупорядочения идет по схеме, представленной на рис. 9.185,*б*. В точке Курнакова теплоемкость обращается в бесконечность. Это превращение носит название фазового перехода I рода. Разупорядочение, протекающее по схеме рис. 9.185,*а* (например, в сплавах Fe-Al, β-латуни), носит название фазового перехода II рода. Теплоемкость упорядоченной фазы при приближении к этой точке возрастает, но не стремится к бесконечности.

При нагреве ниже температуры Курнакова в отдельных кристаллах возможно возникновение антифазных доменов, разделенных антифазными границами[2].

Интенсивность сверхструктурных линий зависит от степени порядка в доменах, а не от степени порядка во всем кристалле. Если

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 2. П. 5.2.3.
[2] Физическое материаловедение.– М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.4.6.

средний размер доменов менее 150 нм, то некоторые сверхструктурные линии в отличие от структурных уширяются.

Таким образом, измерение интенсивности и ширины сверхструктурных отражений позволяет определить размер доменов и степень дальнего порядка в них.

Образование упорядоченных твердых растворов происходит во многих технически важных сплавах. Так, высокая жаропрочность некоторых сплавов на никельхромовой основе связана с возникновением в них мельчайших кристалликов упорядоченного твердого раствора с составом, примерно отвечающим формуле $Ni_3(Ti, Al)$. В то же время частичное упорядочение магнитного сплава высокой начальной проницаемости, близкого по составу к $Fe_3(Al, Si)$, вызванное неправильной термообработкой, увеличивает потери на гистерезис и уменьшает начальную проницаемость, ухудшая сплав.

При отсутствии дальнего порядка в твердых растворах существует предпочтительная корреляция в расположении атомов разного сорта, которая простирается на несколько ближайших к данному атому координационных сфер. Такое коррелированное (не полностью статистическое) распределение атомов называют *ближним порядком*[1]. Если вокруг атома одного компонента группируются атомы другого сорта, то такая корреляция называется *ближним упорядочением*. Если вокруг данного атома группируются атомы того же сорта, то это называется *ближним расслоением.*

Количественные характеристики ближнего упорядочения и ближнего расслоения можно получить из анализа распределения интенсивности диффузного фона на рентгенограммах. На рентгенограммах, полученных от полностью неупорядоченных твердых растворов, интенсивность диффузного фона монотонно убывает с увеличением отношения $\sin\theta/\lambda$ (рис. 9.186, кривая *1*). При наличии ближнего порядка или расслоения ход кривых диффузного рассеяния изменяется – на ней появляются максимумы или минимумы (рис. 9.186, кривые *2*, *3*).

Максимумы на кривой диффузного рассеяния располагаются вблизи тех мест, в которых при дальнем упорядочении находятся сверхструктурные максимумы.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 2.П. 4.6.3.

Параметры ближнего порядка определяются по теоретически выведенным формулам, связывающим интенсивность диффузного фона рентгенограммы монокристалла твердого раствора с величиной $\sigma_I = 1 - [(n_{AB})_i / C_B]$, где $(n_{AB})_i$ – относительное число атомов B на i-координационной сфере вокруг атома A, C_B – концентрация компонента B. Полученная для первой координационной сферы величина $\sigma_1 < 0$ отвечает ближнему упорядочению, а $\sigma_1 > 0$ – ближнему расслоению.

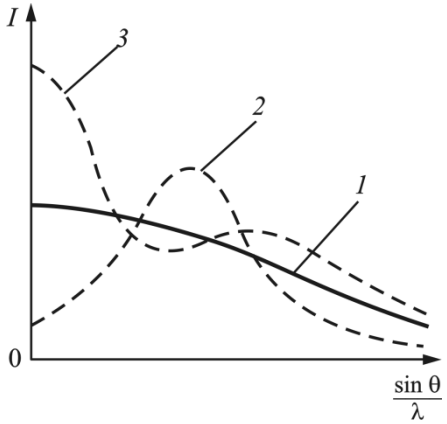


Рис. 9.186. Зависимость интенсивности диффузного рассеяния от $\sin\theta/\lambda$: *1* – полностью неупорядоченный твердый раствор; *2* – ближнее упорядочение; *3* – ближнее расслоение

Анализ ближнего порядка осложняется тем, что диффузное рассеяние вызывается также динамическими и статическими смещениями, лауэвским и комптоновским рассеяниями, космическим фоном и рассеянием в воздухе.

9.11. Применение дифракции электронов

Для регистрации картины электронной дифракции используют специальные приборы – электронографы или электронные микроскопы в режиме микродифракции.

Экспериментальная техника. Электронограммы получают при съемке на просвет и на отражение (рис. 9.187).

Электроны ускоряются в электронной пушке напряжением 50–100 кВ, проходят через диафрагмы, фокусируются магнитной линзой, рассеиваются образцом, находящимся на кристаллодержателе, который позволяет перемещать и поворачивать объект в пучке. Сечение пучка на образце – около 0,2 мм^2. При съемке электронограмм получаются лишь линии с малыми углами $\theta \sim 3$–$5°$, так как из-за сильной угловой зависимости $f_э$ интенсивность линий на больших углах дифракции исчезающе мала. Расстояние L образец–

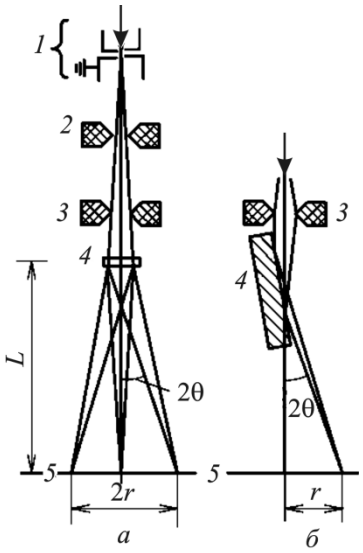


Рис. 9.187. Схема получения дифракционной картины в электронографе на просвет (*а*) и на отражение (*б*):
1 – электронная пушка;
2, 3 – конденсорные линзы;
4 – образец; *5* – экран

экран составляет обычно 500–700 мм. Дифракция наблюдается визуально на флюоресцирующем экране, который при съемке заменяется фотопластинкой.

Для электронографического исследования методом на просвет необходимо применять образец толщиной не более $(1 – 2) \cdot 10^{-8}$ м.

Лишь из ограниченного числа веществ можно приготовить пленки такой толщины. Часто препараты при исследовании на прохождение наносятся на тончайшую (до 10^{-9} м) органическую или угольную подложку из раствора или суспензии. Образцы для исследований являются монокристаллическими или поликристаллическими. На рис. 9.188 приведены некоторые типы электронограмм.

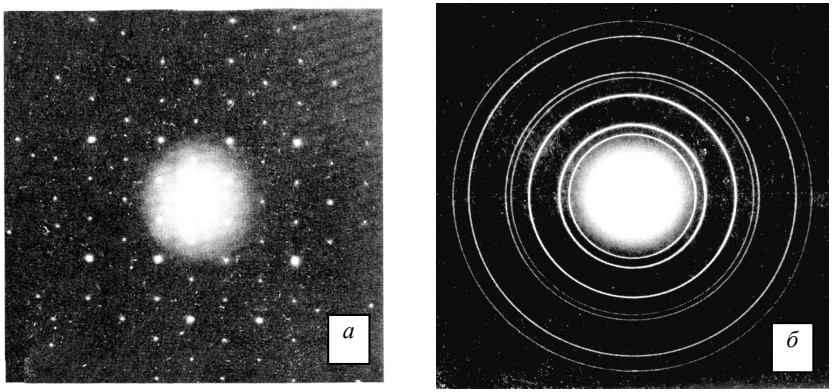


Рис. 9.188. Электронограммы:
а – от монокристалла слюды, *б* – от поликристалла

При съемке на отражение исследуются массивные образцы, падающий пучок направляют почти параллельно поверхности, и он, проникая на небольшую глубину или проходя через микровыступы поверхности, испытывает дифракцию. В этом случае наблюдается только половина дифракционного поля.

9.11.1. Геометрия дифракционной картины

Длина волны электрона (в Å), ускоренного разностью потенциалов U (В), определяется без учета релятивистской поправки соотношением

$$\lambda_э = \frac{12{,}3}{\sqrt{U}}. \qquad (9.388)$$

Отсюда следует, что при ускоряющем напряжении 40–60 кВ длины волн электронов изменяются от 0,037 до 0,062 Å, и поэтому брэгговские углы должны быть малыми ~3–6°. Как видно из геометрии дифракционной картины (рис. 9.187), $\operatorname{tg} 2\theta = r/L$ или

$$\theta = \frac{r}{2L} = \frac{D}{4L}, \qquad (9.389)$$

где r и D – радиус и диаметр интерференционного кольца соответственно, L – расстояние от образца до фотопленки.

Теперь в соответствии с формулой Вульфа–Брэгга

$$d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n} = \frac{\lambda_э L}{r} = \frac{C}{r}, \qquad (9.390)$$

где $C = \lambda_э L$ – *постоянная электронографа*.

Таким образом, выражение (9.390) является уравнением Вульфа–Брэгга для электронографии.

Так как достаточно трудно измерить раздельно $\lambda_э$ и L, постоянную электронографа определяют, снимая электронограмму от поликристаллического образца стандартного вещества с известными d_{HKL} (MgO, NaCl) в тех же условиях (U, L), что и исследуемый образец.

На электронограммах, снятых на отражение от массивных образцов, половина дифракционной картины экранируется образцом и поэтому невозможно измерить диаметры интерференционных колец. Для устранения этой трудности на образец напыляют тон-

кую пленку стандартного вещества, в результате чего на электронограмме одновременно с линиями исследуемого вещества появляются линии стандартного образца. Брэгговские углы определяют, измеряя расстояния между линиями образца и стандарта, аналогично методике, используемой в рентгенографии.

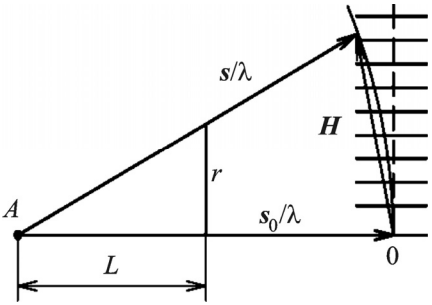


Рис. 9.189. Схема образования точечной электронограммы

Для объяснения особенностей точечной электронограммы, полученной при съемке монокристального образца (см. рис. 9.188,*а*), полезно использовать интерпретацию дифракционной картины с помощью обратной решетки (рис. 9.189).

В связи с малостью длин волн электронов сфера отражения имеет большой радиус (при $\lambda = 0{,}05$ Å примерно в 35 раз больше, чем для рентгеновских лучей с $\lambda = 1{,}54$ Å). Поэтому участок сферы вблизи нулевого узла обратной решетки можно приближенно представить плоскостью, перпендикулярной к первичному лучу $\boldsymbol{s}_0$. Следует также учесть, что при съемке на просвет используют образцы толщиной ~10 нм. Поэтому узлы обратной решетки размываются (вытягиваются) в направлении нормали к поверхности образца.

Мозаичность кристалла также вносит существенный вклад в размытие узлов обратной решетки (точки размываются в участки шаровой поверхности). Кроме того, сходимость первичного пучка, составляющая обычно несколько минут, интерпретируется как непрерывный поворот сферы отражения на угол сходимости.

Таким образом, сфера отражения пересекает узлы обратной решетки плоскостью, перпендикулярной к первичному пучку электронов. В результате на фотопластинке регистрируется неискаженная проекция этой плоскости, и точечную электронограмму можно рассматривать как проекцию на фотопленку плоскости узлов обратной решетки. Масштаб проекции определяется из подобия треугольников (см. рис. 9.189)

$$\frac{r}{L} = \frac{H}{1/\lambda}, \tag{9.391}$$

где H – модуль вектора обратной решетки (приближенно считаем $\boldsymbol{H}$ перпендикулярным к $\boldsymbol{s}_0$). Переписав соотношение (9.391) в виде

$$r = \lambda L H, \tag{9.392}$$

заключаем, что электронограмма является проекцией плоскости обратной решетки в масштабе λL.

Если первичный пучок совпадает с направлением $\boldsymbol{a}_3$ прямой решетки, то получаемая на электронограмме сетка узлов построена на векторах обратной решетки $\boldsymbol{b}_1$ и $\boldsymbol{b}_2$. Определив при известном λL значения b_1 и b_2, можно вычислить периоды прямой решетки a_1 и a_2. Период a_3 по обычной электронограмме определить не удается. Для определения третьего периода используют метод «*косых текстур*», который заключается в следующем.

При осаждении из раствора или конденсации пара и осаждении из суспензии во многих случаях удается получить образцы, в которых кристаллиты ориентированы определенной кристаллографической плоскостью параллельно поверхности образца или подложке, образуя так называемую *пластинчатую текстуру*. Пластинчатая текстура является разновидностью аксиальной текстуры, у которой ось текстуры совпадает с нормалью к кристаллографической плоскости.

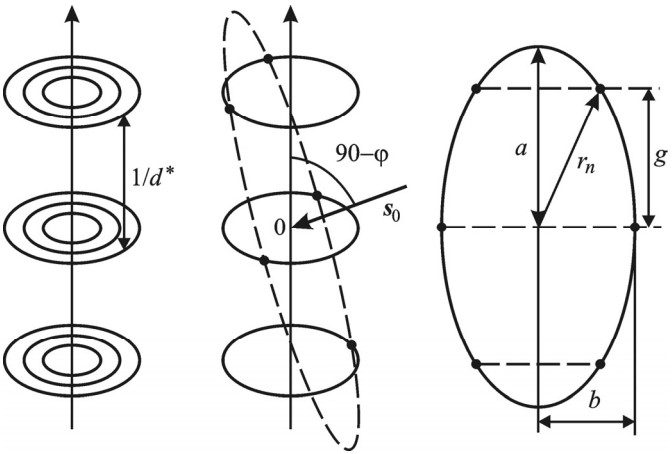
Если первичный пучок электронов составляет угол φ с поверхностью образца, то плоскость, изображающая участок сферы отражения, пересечет цилиндрические поверхности по эллипсам. Интерференционные пятна располагаются на этих эллипсах по слоевым линиям (рис. 9.190).

Если расстояние между соседними слоями на эллипсе равно g, то

$$g\cos\varphi = b_3 \lambda L, \tag{9.393}$$

где b_3 – период обратной решетки вдоль оси текстуры. В случае ортогональной системы $a_3 = 1/b_3 = \lambda L/(g\cos\varphi)$. Угол φ определяется непосредственно по электронограмме, так как a и b – полуоси эллипса, и поэтому $\sin\varphi = b/a$.

Значения периодов решетки, определенные из точечных электронограмм, из-за размытости рефлексов еще менее точны, чем рассчитываемые из электронограмм поликристаллов.



а *б* *в*

Рис. 9.190. Обратное пространство для образцов с пластинчатой текстурой:
а – обратная решетка текстурированного образца;
б – возникновение эллипса на электронограмме; *в* – эллипс

9.11.2. Основные области применения электронографии

Структурная электронография. Поскольку атомная функция рассеяния для электронов слабее зависит от *Z*, чем для рентгеновских лучей, то с помощью электронографического анализа определяют структуру веществ, содержащих атомы легких элементов (особенно положение атомов C и N). Этапы расшифровки структуры такие же, как в рентгеноструктурном анализе. Методом структурной электронографии расшифрованы структуры карбидов и нитридов ряда металлов (Fe, Ni, Mo, Nb, W), структура парафина (в которой удалось локализовать положение атомов водорода), мочевины и других веществ. Однако вероятность локализации атомов водорода электронографическим методом примерно в 30 раз ниже, чем вероятность локализации атомов углерода. Наиболее успешно определяются координаты легких атомов методами нейтронографии.

Электронографию применяют также для исследования структуры веществ, неустойчивых в обычных условиях, но устойчивых в высоком вакууме, т.е. в условиях исследования в электронографе. К таким веществам относятся некоторые оксиды, кристаллогидраты и др.

Быстрая регистрация дифракционной картины на фотопленку или ее визуальное наблюдение на экране дают возможность изучать электронографически фазовые переходы и другие структурные изменения при воздействиях на объект в самом электронографе (нагрев, охлаждение, деформация, взаимодействие с газами и т.п.).

Электронография поверхностных слоев. Малая проникающая способность и малая толщина вещества, необходимая для создания дифракционной картины достаточной интенсивности, обеспечивают широкое применение электронографии для изучения структуры тонких поверхностных слоев и специально приготовленных тонких пленок.

Метод электронографии широко используют для изучения процессов окисления и коррозии. Установление закономерностей роста окисных пленок на поверхности циркония и его сплавов существенно для разработки коррозионноустойчивых циркониевых сплавов. С помощью электронографического метода обнаружено, что при окислении циркония в кислороде, на воздухе или в водяном паре при температуре 300–700 °С в течение первых секунд на его поверхности образуется двухфазная оксидная пленка, состоящая из кубической и моноклинной модификаций ZrO_2. Затем кубическая модификация превращается в моноклинную, скорость превращения существенно увеличивается с ростом температуры.

Электронографию применяют для исследования явлений структурного соответствия между исходным кристаллом и тонкими пленками, возникающими на его поверхности в результате каких-либо физических или физико-химических процессов. Под кристаллохимическим соответствием подразумевают существование в обеих кристаллических формах атомных плоскостей, имеющих сходную конфигурацию и близкие размеры.

Методами электронографии изучают также влияние давления, ковки, шлифовки и т.д. на поверхностные слои металла. Так, электронографически было показано возникновение аморфного слоя (толщиной 10 нм) на поверхности металла при полировке и при трении с нагрузкой.

Субмикроскопическая кристаллография. Малая длина волны электронов $\lambda_э$ дает возможность получать четкие дифракционные картины и определять структуру мелкодисперсных фаз (размер ча-

стиц от 2 нм), которые дают размытую дифракционную картину на рентгенограмме или вообще определяются как «рентгеновски аморфные».

Действительно, в соответствии с формулой Селякова–Шерера угловое размытие максимума пропорционально λ, что при ускоряющем напряжении U = 100 кВ дает величину уширения в 50 раз меньше, чем для рентгеновских лучей.

В природе встречаются вещества, которые можно синтезировать только в мелкодисперсном виде, например сажи, различные абразивы, а также глинистые материалы. Эти вещества невозможно исследовать рентгенографическим методом из-за малых размеров частиц, в то же время они дают вполне удовлетворительные электронограммы.

Электронография используется также для исследования структуры аморфных твердых тел и жидкостей.

Линии Кикучи. На электронограммах, полученных от достаточно толстых фольг совершенных монокристаллов, появляются элементы дифракции совершенно иного вида, образующие систему линий и полос, известную под названием Кикучи-линии. Происхождение Кикучи-линий связывают с неупругим рассеянием электронов *e* в объеме образца при малых потерях энергии (рис. 9.191).

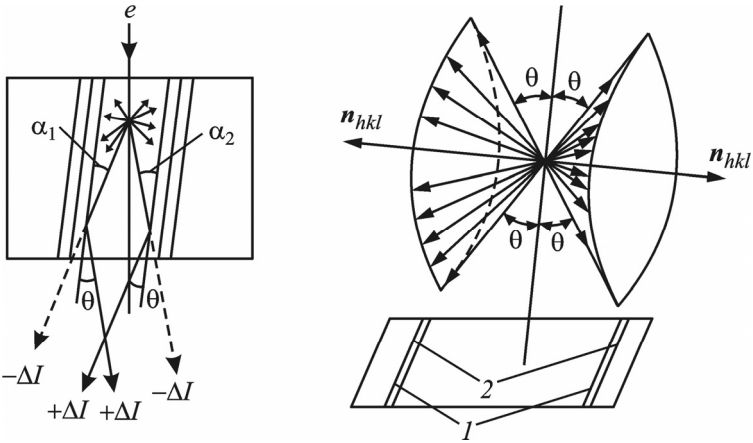


Рис. 9.191. Схемы к объяснению линий Кикучи: дифракция электронов, претерпевших неупругое рассеяние в объеме кристалла (*а*); конусы избыточной *1* и недостаточной *2* интенсивности (*б*)

Интенсивность рассеяния электронов максимальна в направлении падающего пучка и с увеличением угла рассеяния α резко уменьшается. Если в направлениях α_1 и α_2 электроны испытывают отражения *HKL*, то в определенных направлениях возникает избыточная интенсивность фона (+ Δ*I*), а в других – недостаточная интенсивность (– Δ*I*).

Эти направления соответствуют образующим конусов, осью которых является нормаль к отражающим плоскостям (*hkl*) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ и угол при вершине равен 180° – 2θ. В связи с малостью углов θ пересечения конусов с плоскостью экрана или фотопластинки имеют вид прямых линий *1*, а Кикучи-картину можно рассматривать как проекцию граней зоны Бриллюэна (см. п. 9.4.6).

Геометрия дифракции электронов, источник которых располагается внутри самого кристалла, та же, что и геометрия псевдо-Косселя для дифракции рентгеновских лучей (см. п. 9.5.4).

Индицирование Кикучи-картины дает возможность определить ориентацию кристалла. В последние годы интенсивно развивается *метод дифракции обратно рассеянных электронов*, когда узким пучком электронов сканируют поверхность поликристаллического образца. На рис. 9.192 показана дифракционная картина с линиями Кикучи от монокристалла кремния.

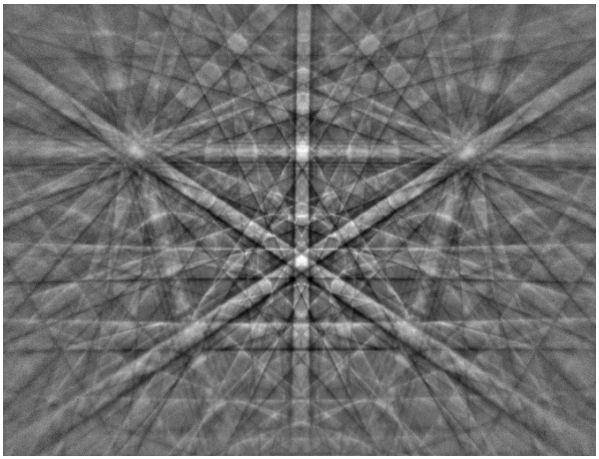


Рис. 9.192. Кикучи-картина, полученная при дифракции обратно рассеянных электронов от монокристалла кремния

Автоматическая расшифровка Кикучи-картин позволяет определять для зерен поликристалла ориентационные матрицы, из которых получают не только прямые полюсные фигуры или функции распределения ориентаций, но и взаимные развороты зерен[1], а при достаточной статистике и функцию распределения взаимных разворотов.

9.11.3. Дифракция медленных электронов

Дифракция медленных электронов (в английской литературе – *LEED*). Проникающая способность электронов с энергией 10–300 эВ имеет величину порядка нескольких атомных слоев. Поэтому дифракция медленных электронов является эффективным методом исследования поверхностей кристаллов: расположения на ней атомов, характера их тепловых колебаний и т.д.

Структура тонкого приповерхностного слоя может не совпадать со структурой остальной части кристалла[2]. Между тем поверхность кристалла играет важную роль в таких процессах, как электронная и ионная эмиссия, адсорбция и катализ, зарождение новой фазы и диффузия (при эпитаксии), окисление.

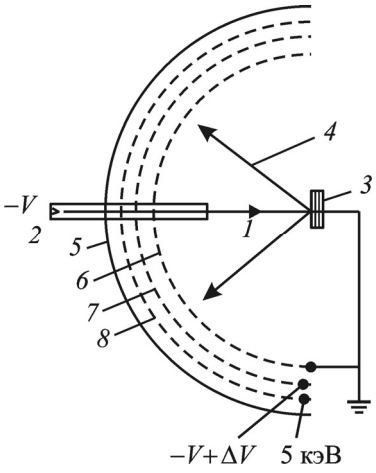


Рис. 9.193. Схема устройства для наблюдения дифракции медленных электронов

Простейшая схема наблюдения дифракции медленных электронов на флюоресцентном экране показана на рис. 9.193.

Пучок электронов *1* из электронной пушки *2* попадает на образец *3*, дифракционная картина, формируемая упруго рассеянными электронами *4*, наблюдается на флюоресцентном экране *5*. Образец расположен в центре кривизны сеток и имеет потенциал земли.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.7.2.
[2] Там же, П. 1.4.8.

Ближайшая к мишени сетка *6* также заземлена, так что в пространстве образец-сетка поля нет. Вторая сетка *7* имеет отрицательный потенциал и не пропускает неупруго рассеянные электроны. Упруго рассеянные электроны проходят через первые две сетки, ускоряются из-за положительного потенциала на сетке *8* (~5 кэВ) и вызывают свечение флюоресцентного экрана.

Исследование проводится в вакууме 10^{-10}–10^{-12} мм рт. ст. Упруго рассеянные пучки, образующие дифракционную картину, дают информацию о структуре нескольких слоев, близлежащих к поверхности, а в пределе – о структуре моноатомного поверхностного слоя.

Интерпретация интерференционного уравнения Лауэ для случая дифракции медленных электронов показана на рис. 9.194.

Узлы обратной решетки из-за малой глубины проникновения электронов изображаются бесконечными стержнями, регистрируемая картина формируется обратно рассеянными электронами.

Анализ дифракционной картины позволяет определить параметры реконструкции и релаксации поверхности. Некоторые данные о реконструкции и релаксации чистых металлических поверхностей приведены в п. 1.4.8[1].

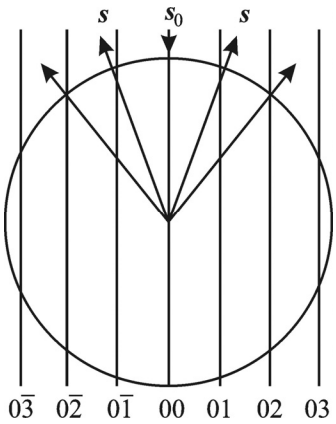


Рис. 9.194. Схема возникновения интерференционной картины при дифракции медленных электронов

Если кристалл срезан под небольшим углом α к кристаллографической плоскости с низкими индексами Миллера, то поверхность состоит из ступенек высотой d и террас шириной Λ. В обратном пространстве появляется система наклоненных параллельных стержней с шагом $\cos\alpha/\Lambda$, пересечение которых с основными стержнями приводит к появлению дополнительных узлов с периодом $1/d$. Таким образом, анализ дифракционной картины позволяет определить характеристики ступенчатой поверхности.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.4.8.

Если поверхность имеет фасетчатый характер, то каждой системе фасеток соответствует система параллельных стержней. При изменении энергии электронов рефлексы от фасеток смещаются в разные стороны, и на основных стержнях появляются дополнительные максимумы, анализ которых позволяет определить характеристику фасетчатой поверхности.

Изменение интенсивности дифракционных максимумов с температурой позволяет определить из множителя Дебая–Валлера характеристическую температуру Дебая θ_D (см. п. 9.4.10). Атомы поверхности находятся в асимметричном положении и имеют меньше ближайших соседей, чем атомы в объеме кристалла. Измерение зависимости θ_D от энергии медленных электронов $E_{мэ}$, т.е. от толщины анализируемого поверхностного слоя, показывает значительное уменьшение θ_D. Экстраполяция на $E_{мэ} \to 0$ дает величину характеристической температуры $\sim(1/2 \div \sqrt{2}/2)\,\theta_D$.

9.12. Применение дифракции нейтронов

В качестве источника нейтронов в нейтронографии используют ядерный реактор, дающий полиэнергетический спектр нейтронов (см. п. 9.2.5).

Техника эксперимента. Схема нейтронного дифрактометра приведена на рис. 9.195. Пучок нейтронов *1* вырезается коллиматором *2* длиной 50–150 см, вставленным в защитную оболочку реактора. Этот пучок затем попадает на монохроматор *3*, установленный под брэгговским углом (для данной волны нейтронов). Для монохроматизации пучка нейтронов обычно используют монокристаллы свинца или меди.

Монохроматор окружен защитой из парафина *4* и свинца *5*. С помощью монохроматора из сплошного спектра вырезается пучок с интервалом длин волн около $\Delta\lambda \approx 0{,}015$ нм, что на два порядка превышает собственную ширину линии рентгеновского характеристического спектра (около 10^{-3} Å). Большая спектральная ширина монохроматизированного пучка нейтронов не позволяет определять периоды решетки с погрешностью, меньшей 0,1 Å. Плотность потока монохроматизированного пучка нейтронов невелика и составляет ~1 % плотности потока первичного пучка [$\sim 2{,}5 \cdot 10^4$ ней-

трон/(см$^2 \cdot$ с)]. Для сравнения, плотность потока пучка в рентгеноструктурном анализе составляет ~10^8 квант/(см$^2 \cdot$ с).

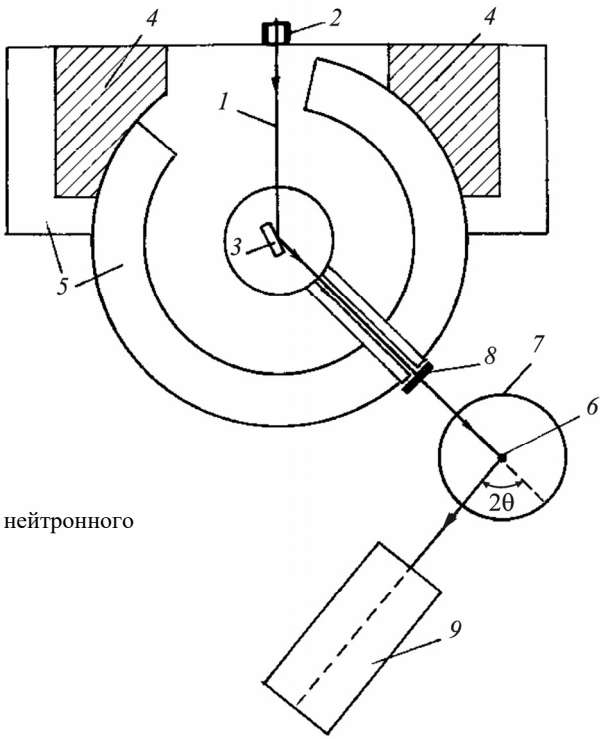


Рис. 9.195. Схема нейтронного дифрактометра

Монохроматизированный пучок нейтронов попадает затем на образец *6*, установленный на гониометре *7* нейтронного дифрактометра. Так же как и монохроматор, гониометр имеет надежную свинцовую защиту. Пучок нейтронов перекрывается кадмиевой заслонкой *8*. Образцы для исследования в связи с малым сечением рассеяния нейтронов должны быть большими (по крайней мере, несколько миллиметров).

Рассеянные образцом нейтроны регистрируются детектором *9*, наполненным BF_3, содержащим значительное количество изотопа B^{10}. Ядра изотопа B^{10}захватывают нейтроны, испытывая после этого распад по реакции: $B^{10} + n = Li^7 + \alpha$. Возникающие при этом α-частицы вызывают ионизационный эффект, приводящий к разря-

ду в детекторе. Для получения эффективности счета 70–80% применяют детектор длиной 50–60 см. Его масса вместе с защитой (из парафина, карбида бора и свинца) составляет ~100 кг, а общая масса нейтронного дифрактометра – несколько тонн.

9.12.1. Области применения нейтронографии

С помощью нейтронографии успешно проводят следующие исследования.

Определение положения легких элементов. Изучение кристаллической структуры веществ, содержащих атомы легких элементов, наряду с тяжелыми атомами (водорода в гидриде циркония, углерода в аустените, UBe_{13}), а также структур из легких элементов (льда, гидрида натрия, графита). Такие структуры нельзя исследовать с помощью рентгеновских лучей из-за незначительного рассеяния их легкими элементами, но амплитуды ядерного рассеяния нейтронов для водорода (дейтерия), углерода, азота сравнимы по величине с амплитудами для Fe, Nb, Mo, и т. д. На рис. 9.196 приведены рентгенограмма и нейтронограмма UBe_{13}.

Дифрационные максимумы на рентгенограмме почти полностью обусловлены рассеянием на атомах урана, тогда как на нейтронограмме дифрационные максимумы в основном возникли за счет рассеяния атомами бериллия (индицирование проведено для решетки, вдвое меньшей обычной кристаллографической).

Как отмечалось выше (см. п. 9.2.5), амплитуда рассеяния некоторых ядер имеет отрицательное значение. Это явление позволяет в ряде случаев определить положение легких атомов по нейтронограмме, максимумы которой связаны только с положением в ячейке легких атомов. При этом используют метод *нулевой матрицы*, идея которого состоит в том, что изучению подвергают сплав такого состава, что суммарная амплитуда ядерного рассеяния равна нулю (атомы должны быть распределены статистически). Например, твердый раствор, содержащий 62 ат.% Ti и 38 ат.% Zr, имеет амплитуду b равную нулю, поскольку $b_{Ti} = -0{,}38 \cdot 10^{-12}$ см, а $b_{Zr} = 0{,}62 \cdot 10^{-12}$ см. Если в такой твердый раствор ввести легкие атомы, то интенсивность максимумов на нейтронограмме зависит только от положения легких атомов. Нейтронограмма сплава с нулевой матрицей показала, что водород в гидриде Zr(Ti) находится в тетраэдрических пустотах.

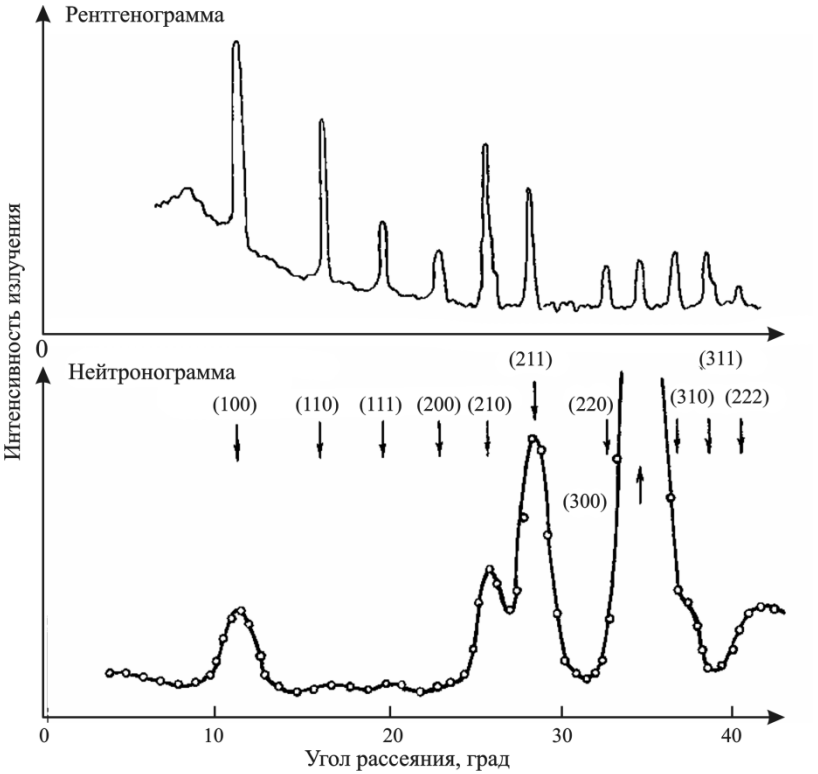


Рис. 9.196. Рентгенограмма и нейтронограмма UBe_{13}

Метод нулевой матрицы можно применять для определения положения других легких атомов, таких как C, N, O. Например, проведены работы по определению положения атомов углерода в твердых растворах TiC-WC.

В.Н. Быков применил идею нулевой матрицы (но с рассеянием металлической подрешеткой, отличным от нуля) для того, чтобы определить местоположение атомов углерода в аустените. Благодаря введению в сталь марганца с отрицательной амплитудой удалось удвоить относительное значение вклада углерода в структурную амплитуду рассеяния нейтронов аустенитом. Из сравнения интенсивностей линий 420 и 331 высокомарганцовистого аустенита сделан вывод, что углерод аустенита находится в октаэдрических пустотах.

Исследование упорядочения в системах с близкими атомными номерами. С помощью рентгеновских лучей невозможно изучить, например, систему Fe-Co, так как интенсивность основных (структурных) отражений пропорциональна структурному множителю:

$$F_{\text{стр}}^2 = 16[f_{\text{Fe}} + f_{\text{Co}}]^2 \approx 45000,$$

а интенсивность сверхструктурных линий

$$F_{\text{св}}^2 = 16[f_{\text{Fe}} - f_{\text{Co}}]^2 \approx 16.$$

Тогда $F_{\text{св}}^2 / F_{\text{стр}}^2 \approx 0{,}0004$.

Естественно, что такие слабые сверхструктурные отражения на рентгенограмме зарегистрировать не удается. Так как амплитуды нейтронного рассеяния для Fe и Co резко различаются:

$$f_{\text{Fe}} = 0{,}96 \cdot 10^{-12} \text{ см}, \qquad f_{\text{Co}} = 0{,}28 \cdot 10^{-12} \text{ см}$$

отношение $F_{\text{св}}^2 / F_{\text{стр}}^2 \approx 0{,}3$ (относительно небольшое). Следовательно, на нейтронграмме структурные максимумы примерно в три раза интенсивнее сверхструктурных.

Нейтронографическое исследование χ-фазы[1] системы Fe-Cr-Mo с упорядоченным расположением атомов в сложной решетке типа α-Mn позволило найти местоположения атомов железа и хрома, атомные функции рассеяния рентгеновских лучей для которых различаются лишь на 8 %, в то время как амплитуда рассеяния нейтронов железом почти втрое больше амплитуды рассеяния хромом. Успешно расшифрованы сложные упорядоченные структуры σ-фаз в сплавах Ni-V, Fe-V и Mo-Cr.

Многие нейтронографические работы связаны с изучением упорядочения в ферритах типа шпинели

Изучение магнитной структуры. Определение магнитных структур кристаллических веществ в настоящее время развилось в область науки, называемой магнитной нейтронографией.

Нейтроны благодаря собственному магнитному моменту взаимодействуют с любыми магнитными моментами, локализованными в веществе, и это взаимодействие проявляется на нейтронограммах. Для парамагнитных веществ, в которых атомные магнитные мо-

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 3.3.3.

менты распределены хаотично, рассеяние нейтронов некогерентно (диффузное рассеяние) и зависит от угла рассеяния, убывая с увеличением угла θ. Из интенсивности парамагнитного рассеяния нейтронов определяют атомный магнитный момент и радиальное распределение электронов в оболочке атомов.

Нейтронографическими исследованиями установлены новые типы магнитных структур веществ: *антиферромагнетики* и *ферримагнетики*[1]. В антиферромагнетиках магнитные моменты расположены антипараллельно, поэтому результирующий магнитный момент такого вещества равен нулю. В ферримагнетиках (ферритах) намагниченность первой подрешетки превышает намагниченность второй подрешетки.

Рассеяние нейтронов на магнитных структурах сильно отличается от рассеяния на парамагнитных веществах. На нейтронограммах наблюдаются отражения, имеющие ядерную (не зависящую от θ) и магнитную (зависящую от θ) компоненты.

Химическая структура фазы характеризуется элементарной ячейкой определенного размера и с определенным базисом. Если у атомов имеется разная, но упорядоченная ориентация магнитных моментов, то такие атомы, с точки зрения рассеяния нейтронов, структурно не идентичны. Поэтому в магнетиках различают химическую и магнитную элементарную ячейки.

В ферромагнетиках при температуре ниже точки Кюри θ_K магнитные моменты атомов ячейки параллельны. Таким образом, магнитная и химическая ячейки совпадают.

В антиферромагнетиках при температуре ниже температуры Нееля θ_N магнитные моменты атомов антипараллельны, но суммарный магнитный момент химической ячейки не равен нулю, а магнитной ячейки равен нулю. Магнитная ячейка больше химической, поэтому на нейтронограмме появляются дополнительные брэгговские максимумы чисто магнитного происхождения, которые исчезают при нагреве выше температуры Нееля.

На нейтронограмме MnO, полученной при 80 К (рис. 9.197), наблюдаются сильные дополнительные максимумы, соответствующие антиферромагнитной структуре.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 3.6.6.

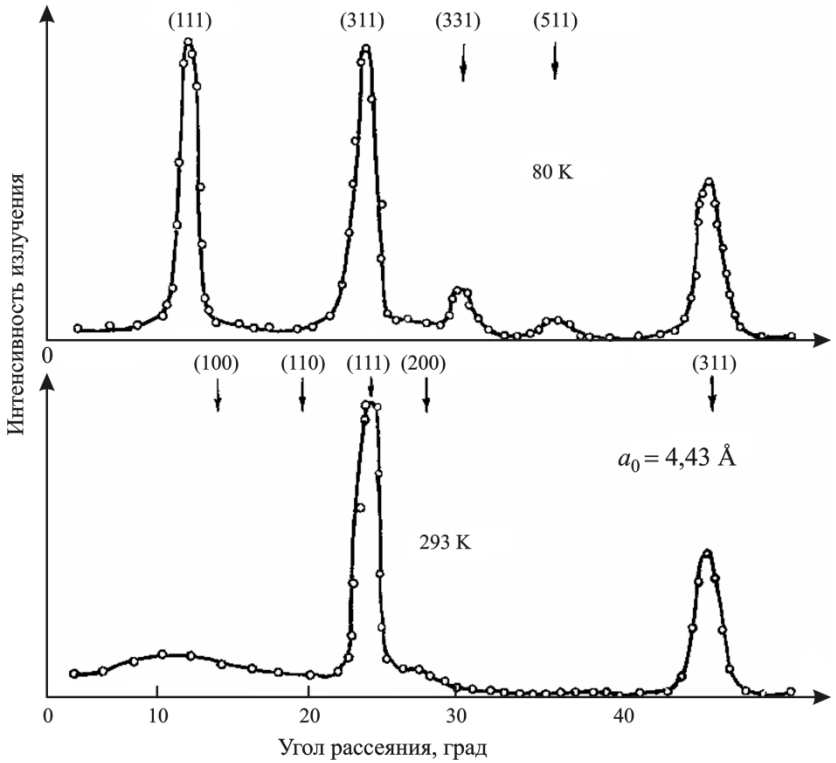


Рис. 9.197. Нейтронограммы MnO, снятые при температурах 80 K и 293 K

На нейтронограмме того же вещества, полученной при комнатной температуре, эти максимумы отсутствуют, но под малыми углами рассеяния и около линии 111 наблюдаются небольшие максимумы, что указывает на ближний магнитный порядок в сплаве. Магнитная структура MnO приведена на рис. 9.198.

Открытие антиферромагнетизма привело к существенному обогащению учения о симметрии кристаллов. Получила физическое истолкование созданная А.В. Шубниковым теория антисимметрии[1], в которой вводится операция черно-белой симметрии. В результате число решеток Бравэ увеличилось с 14 до 36, число точечных групп – с 32 до 122 за счет 90 магнитных групп. Число про-

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. Т. 1. П. 1.3.6.

странственных шубниковских групп возросло до 1651 вместо 230 федоровских групп.

Структурные исследования массивных образцов. В связи с большой проникающей способностью нейтронов, в отличие от рентгенографического исследования, нейтронографический анализ дает распределение ориентаций и напряжений не только для приповерхностного слоя, но и для всего объема образца.

Нейтронографический анализ используют также при изучении структуры систем, состоящих из определенных изотопов одного и того же элемента.

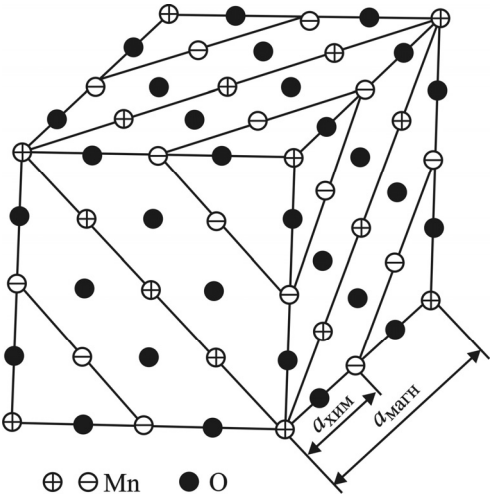


Рис. 9.198. Магнитная структура MnO (знаки + и – соответствуют противоположным магнитным моментам)

9.12.2. Времяпролетная нейтронография

Появление импульсных источников нейтронов привело к созданию времяпролетных TOF-дифрактометров (от английского – *time of flight*). На рис. 9.199 показана схема TOF-дифрактометра на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне.

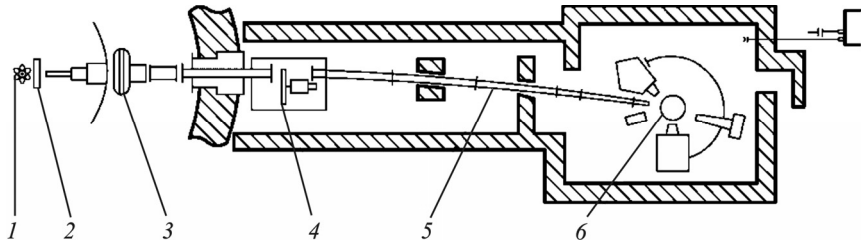


Рис. 9.199. Схема TOF-дифрактометра высокого разрешения

Импульс нейтронов образуется в активной зоне реактора *1*, замедляется до тепловых энергий замедлителем *2*, проходит через прерыватель *3*, убирающий фоновые нейтроны и модулируется по интенсивности фурье-прерывателем *4*. Пучок на образце *6* формируется зеркальным изогнутым нейтроноводом *5*. Вокруг образца расположено несколько детекторов для регистрации дифракционных спектров. Спектры от последовательных импульсов суммируются для накопления необходимой статистики.

В TOF-дифрактометре дифракционная картина регистрируется при неподвижных образце и детекторе, как в рентгеновском энергодисперсионном дифрактометре. Поскольку нейтронный импульс является полиэнергетичным, то первыми на образце рассеиваются нейтроны с большой энергией (малой длиной волны), которые формируют дифракционные линии *HKL* с малыми значениями межплоскостных расстояний d_{HKL}. Таким образом, дифракционный спектр имеет развертку по времени пролета τ $I_{HKL} = f(\tau)$.

Хотя средний по времени поток нейтронов на существующих импульсных источниках значительно меньше, чем на стационарных, скорость накопления дифракционных данных оказывается сравнимой, а для некоторых специальных экспериментов во много раз выше на TOF-дифрактометре.

Диапазон используемых на TOF-дифрактометре длин волн может быть очень широким. Обычно это 0,9–8 Å, хотя реально используются как очень малые, до 0,5 Å, так и очень большие, вплоть до 20 Å, длины волн.

На TOF-дифрактометре легко реализуется параллельная одно-, двух- или трехмерная дифрактометрия обратного пространства кристалла.

Для случая одномерного дифракционного спектра, измеренного по времени пролета, разрешение $R = \Delta d/d$ обычно определяется времяпролетной частью и имеет вид

$$R = \Delta t/t = \Delta t/(252{,}778L\lambda), \qquad (9.394)$$

где Δt, L, λ выражаются в мкс, м и Å соответственно. На импульсных источниках с коротким импульсом быстрых нейтронов величина Δt в основном определяется конструкцией замедлителя и обычно составляет ~30 мкс при λ = 2 Å, так что при L = 30 м разрешение R = 0,002.

При использовании Фурье-прерывателя с максимальной частотой модуляции интенсивности нейтронного пучка ширина нейтронного импульса доведена до ~ 7 мкс, так что разрешение достигает величины $\Delta d/d \sim 0{,}0005$. Эффект достигнутого разрешения показан на рис. 9.200.

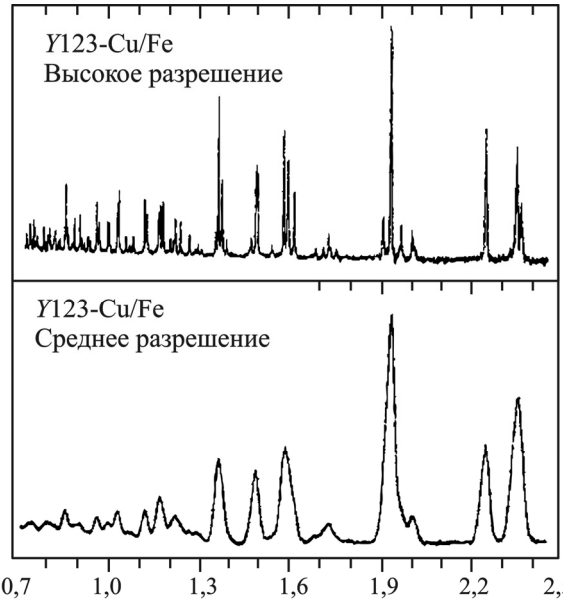


Рис. 9.200. Сравнение дифракционных спектров соединения $YBa_2Cu_3O_7$ с 10% железа в позиции меди, измеренных на ИБР-2 в обычном режиме (внизу) и с использованием фурье-метода (вверху)

Применение в TOF-дифрактометре детекторов с большим телесным углом позволило создать дифрактометр ДН-12 для нейтронных исследований при высоких давлениях (до нескольких десятков ГПа), основанный на сочетании техники алмазных и сапфировых наковален и светосильной низкофоновой нейтронной дифрактометрии.

На рис. 9.201 показаны дифракционные спектры от образца Fe_2O_3, объем которого составлял всего 0,5 мм^3, до и после магнитного фазового перехода, который происходит при давлении P = = 2,6 ГПа и наблюдается по изменению интенсивности линий 100 и 111.

За последние годы структурная нейтронография на импульсных источниках прошла впечатляющий путь развития. На импульсных источниках удалось преодолеть практический предел плотности нейтронного потока 10^{15} нейтр./см$^2 \cdot$с с поверхности замедлителя, характерный для лучших стационарных реакторов, а также существенно улучшить разрешающую способность нейтронных дифрактометров.

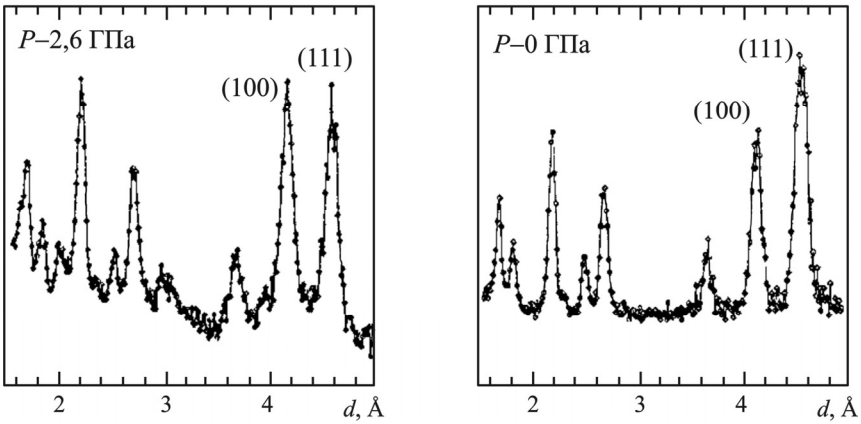


Рис. 9.201. Дифракцинные спектры Fe_2O_3, измеренные на дифрактометре ДН-12 при нормальном давлении и при давлении P = 2,6 ГПа

9.13. EXAFS – спектроскопия в материаловедении

Для изучения атомного строения веществ главным образом применяют методы, основанные на измерении дифракции рентгеновских лучей, электронов или нейтронов на кристаллических образцах. Однако очень часто возникает необходимость исследования атомного строения материалов в состояниях, сильно отличающихся от кристаллического, например, аморфных веществ или жидкостей. Дифракционные данные, получаемые от таких образцов, информационно значительно беднее тех, которые получают от монокристаллов и даже порошков, но и они полезны для того, чтобы судить о структуре вещества по рассчитываемым из них функциям радиального распределения электронной плотности. Поэтому для подобных объектов постоянно изыскиваются альтернативные, более эффективные способы изучения атомной структуры. Один из таких методов, основанный на изучении тонкой структуры спектров по-

глощения рентгеновских лучей, получил развитие за последние тридцать лет – это EXAFS – спектроскопия (см. п. 9.2.2).

9.13.1. Основы экспериментального метода EXAFS – спектроскопии

Принципиальная схема установки для EXAFS – спектроскопии показана на рис. 9.202.

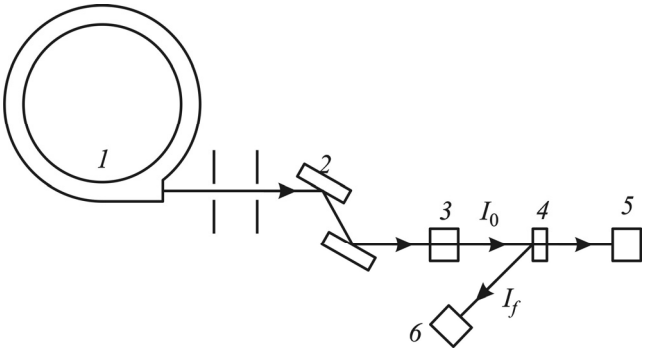


Рис.9.202. Схема установки для EXAFS – спектроскопии:
1 – источник рентгеновского синхротронного излучения; *2* – двухкристальный монохроматор; *3* – пролетный детектор-монитор падающего излучения; *4* – исследуемый образец; *5* – детектор полного поглощения, измеряющий интенсивность при съемке на прохождение; *6* – детектор, измеряющий флуоресцентное излучение или выход вторичных частиц при съемке EXAFS

Если энергия фотонов превосходит энергию края полосы поглощения, то при проведении измерений с шагом не хуже 5 эВ, начиная от энергии скачка поглощения и до 1000–1500 эВ в высокоэнергетическую сторону, на зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов наблюдаются осцилляции, как показано на рис. 9.203.

Для описания современной теории EXAFS рассматривают особенности рассеяния фотоэлектрона, выбитого поглощенным рентгеновским квантом из атома. Поведение низкоэнергетических (энергия до 30 эВ) и высокоэнергетических (энергия свыше 30 эВ) фотоэлектронов в процессах рассеяния оказывается различным. Это различие связано с длиной свободного пробега в веществе, которая существенно выше для низкоэнергетических фотоэлектро-

нов, способных пробегать большие расстояния, претерпевая многократное рассеяние. В то же время высокоэнергетические электроны участвуют в рассеянии, как правило, лишь однократно. Это является причиной того, что тонкую структуру спектров поглощения приходится делить на две части – низкоэнергетическую область, называемую *ближней или околопороговой тонкой структурой* XANES и высокоэнергетическую область, называемую *протяженной или дальней тонкой структурой* EXAFS.

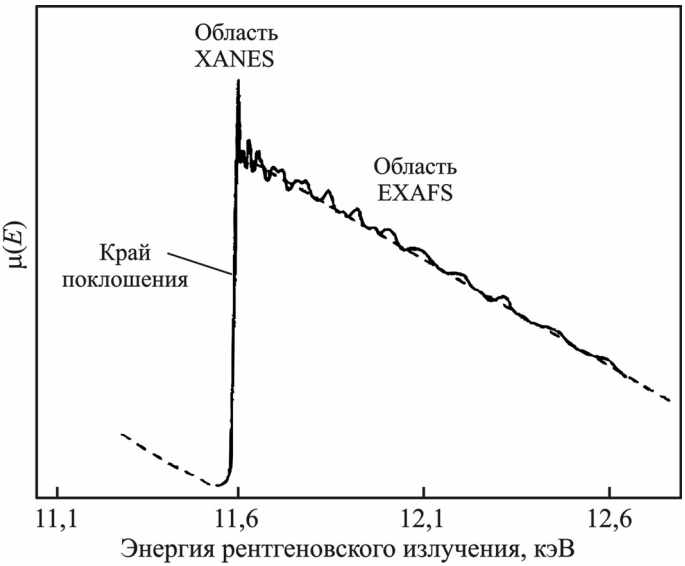


Рис. 9.203. Зависимость μ от энергии рентгеновского излучения для L_{III} скачка для платины

При больших концентрациях исследуемого элемента (> 0,5 ат.%) наиболее выгодна съемка «на просвет». Оптимальная толщина образцов *d*, обеспечивающая наилучшее соотношение сигнал – шум, в этом случае имеет величину порядка длины свободного пробега рентгеновских квантов. Так, оптимальная толщина железной фольги составляет 3 мкм. Дополнительно следует учесть, что образец должен быть достаточно однородным и не содержать микропор. Ясно, что приготовление образцов для измерений «на просвет», особенно при исследовании легких атомов, является сложной зада-

чей. При съемке флуоресцентного EXAFS-спектра требования к образцу смягчаются.

9.13.2. Обработка экспериментальных спектров

Предварительная обработка экспериментальных спектров заключается в выделении осциллирующей части $\mu(E)$ и представление ее в виде

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0)/\mu_0, \qquad (9.395)$$

где μ_0 – медленно меняющаяся часть коэффициента поглощения; $k = (2\pi/h)\sqrt{2m(E - E_0)}$; m – масса электрона; h – постоянная Планка; E_0 – энергетический параметр, который в первом приближении соответствует точке перегиба на скачке поглощения. Величина E_0 может быть одним из параметров, варьируемым при обработке спектров исследуемых веществ для достижения лучшего согласия между экспериментальной и теоретической зависимостями $\chi(k)$. Эта функция связана со структурными параметрами выражением:

$$\chi(k) = \sum_j (N_j/kr_j^2) f_j(k) \sin[2kr_j + \varphi_j(k)] e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2r_j/\lambda}, \qquad (9.396)$$

где r_j – расстояние от центрального (поглощающего) атома до атомов в j-й координационной сфере; N_j – число атомов в j-й координационной сфере; σ_j^2 – множитель Дебая–Валлера, который учитывает смещение атомов в j-й координационной сфере относительно центрального атома; λ – средняя длина свободного пробега электрона (0,35–0,5 нм).

Амплитудную $f_j(k)$ и фазовую $\varphi_j(k)$ функции можно вычислить теоретически и определить экспериментально для соединений с известной структурой. Следовательно, в принципе, параметры N_j, r_j, σ_j, и λ можно определить для первых координационных сфер.

В качестве примера на рис. 9.204 показан вид EXAFS-спектра, полученного для L_{III} скачка платины (см. рис. 9.203).

Основным способом обработки EXAFS-спектров является фурье-преобразование, позволяющее восстановить в пространственной области вид функции-прообраза, вызвавшей появление

функции-образа, наблюдаемой в частотной области. Применение преобразования Фурье к зависимости $\chi(k)$ переводит ее в $\Phi_n(r)$ в пространственной области, где она имеет ряд достаточно острых пиков, положение которых коррелирует с радиусами координационных сфер около центрального атома, высота – с типом и числом атомов в координационных сферах, а их полуширины – с амплитудой тепловых колебаний.

Рис. 9.204. EXAFS-спектр $k^2\chi(k)$ для L_{III}-скачка платины

Анализ фурье-трансформанты в пространственной области позволяет наложить ограничения на спектр $\chi(k)$, исходя из длины свободного пробега фотоэлектронов и оценки радиусов координационных сфер. Очистка спектра $\chi(k)$ от вклада околопороговой структуры XANES, осцилляций, вызванных удаленными координационными сферами, и от экспериментального шума в дальней области обычно проводится с помощью специального метода фурье-фильтрации.

После фурье-фильтрации функцию $\Phi_n(r)$ отождествляют с парциальной функцией радиального распределения. На рис. 9.205 показана парциальная функция радиального распределения для платины после фурье-фильтрации EXAFS-спектра $k^2\chi(k)$ для L_{III}-скачка платины (рис. 9.204).

Возможности метода EXAFS-спектроскопии существенно отличаются от традиционного метода определения функции радиально-

го распределения с использованием диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

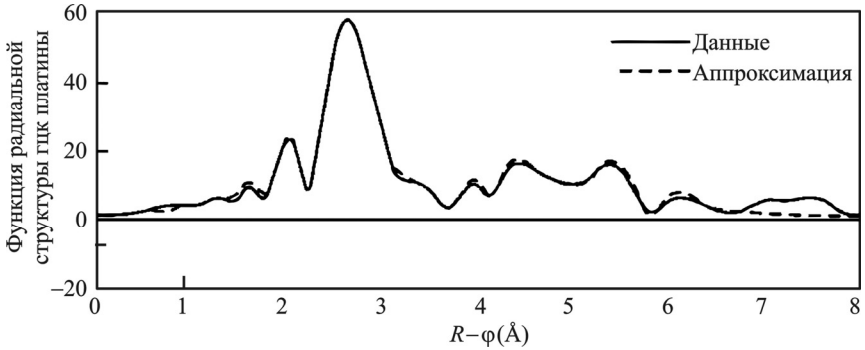


Рис. 9.205. Парциальная функция радиального распределения для платины

9.13.3. Некоторые области применения EXAFS-спектроскопии в материаловедении

Искажения решетки примесями в разбавленных твердых растворах. Метод EXAFS-спектроскопии используют для изучения структуры ближнего окружения примесных атомов в металлах и его изменения в ходе распада твердых растворов.

В табл. 9.25 приведены результаты изменения межатомных расстояний Δr в разбавленных твердых растворах по данным EXAFS-спектроскопии в сравнении с величинами $\Delta r'$, полученными по закону Вегарда.

Таблица 9.25

Изменение межатомных расстояний в разбавленных твердых растворах

Твердые растворы	Δr, Å^{-1}	$\Delta r'$, Å^{-1}
Cu-2 ат.% Al	– 1,125	– 0,043
Zn-0,83 ат.% Al	– 0,200	– 0,007
Mg-3 ат.% Al	+ 0,075	+ 0,038
Mg-7 ат.% Al	+ 0,085	+0,042

Видно, что величины $\Delta r'$ отличаются от экспериментальных значений иногда в три раза, что говорит о неприменимости теории упругости при описании искажений в окрестности примесных атомов.

Локализация водорода в решетке. Важный результат по определению местоположения атомов водорода в кристаллах получен методом EXAFS-спектроскопии. Трудность этой задачи связана с ма-

лой амплитудой обратного рассеяния электронов на атомах водорода. EXAFS-методом влияние водорода определяется по расширению решетки матрицы.

На рис. 9.206,*а* приведены трансформанты фурье (ТФ) EXAFS-спектра для металлического Ni и $NiH_{0,85}$. Анализ данных показывает увеличение r_j на 5,96 ± 0,06 % при 77 K.

Гидрид никеля (NiH) имеет структуру NaCl с атомом водорода между атомом никеля и его вторым соседом. В этих условиях водород действует как линза для фотоэлектронной волны, распространяющейся от поглощающего атома ко второму соседу. На рис. 9.206, *б* показаны ТФ EXAFS-спектров Ni и $NiH_{0,85}$, причем для лучшего выявления эффекта водородной «линзы» проведено выравнивание высоты максимума, соответствующего первой координационной сфере, а сами максимумы сдвинуты с учетом расширения решетки.

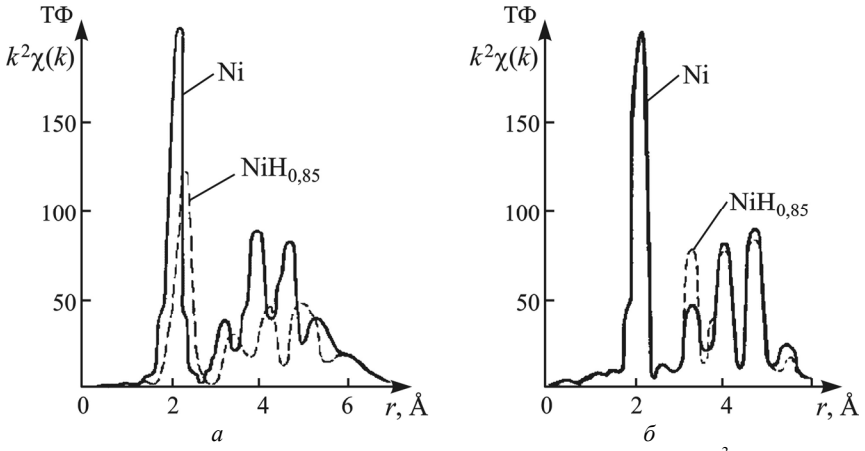


Рис. 9.206. ТФ (*а*) и совмещенные ТФ (*б*) EXAFS-спектров $k^3\chi(k)$ для Ni и $NiH_{0,85}$

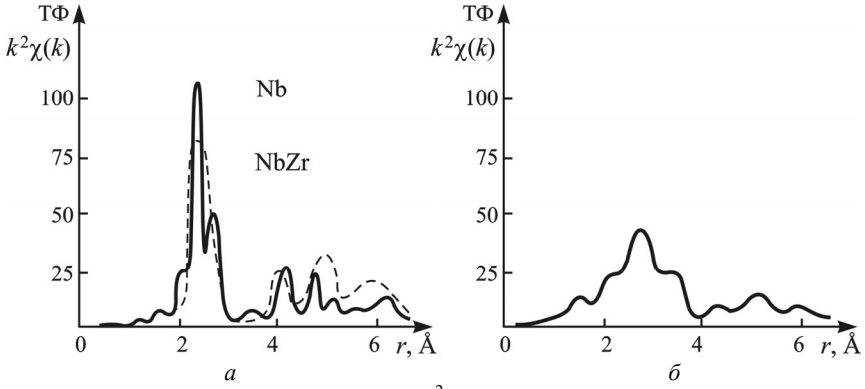
Анализ ТФ EXAFS-спектров показывает, что вклад от третьих и четвертых соседей в координационных сферах в гидриде такой же или несколько меньше в сравнении с чистым никелем, тогда как вклад от второй координационной сферы на 50 % выше. Это и есть следствие увеличения водородной линзой.

Если водород заменен на кислород как в NiO, эффект линзы проявляется еще сильнее, поскольку кислород усиливает фотоэлектронную волну даже сильнее, чем водород.

Обнаруженный эффект дает дополнительную информацию о структуре гидридов металлов. Рентгеновские дифракционные методы позволяют определять положение атомов металлов, но не чувствительны к местоположению водорода из-за слабой рассеивающей способности рентгеновских лучей водородом. Метод EXAFS-спектроскопии дает радиальную и угловую информацию о положении водорода в решетке матрицы. Этот метод особенно привлекателен для решения проблемы захвата водорода примесями в металлах.

Внутреннее окисление в сплавах. Для изучения особенностей внутреннего окисления разбавленного твердого раствора Nb-2 ат. % Zr использовали методы EXAFS- и XANES-спектроскопии.

На рис. 9.207,*а* показана ТФ EXAFS-спектра $k^2\chi(k)$ около *K*-края поглощения циркония в сплаве Nb-2 ат. % Zr, там же приведен соответствующий спектр для чистого ниобия.



а *б*

Рис. 9.207. ТФ EXAFS-спектров $k^2\chi(k)$ для ниобия и циркония в сплаве Nb-2 ат.% Zr (*а*), для циркония в сплаве Nb-2 ат.% Zr-2 ат.% O (*б*)

В случае чистого ниобия видны первые пять координационных сфер. Введение циркония вызывает локальные искажения в решетке, так что первая и вторая координационные сферы сливаются в одну для разбавленного твердого раствора Nb-2 ат.% Zr. То же самое справедливо для 4-й и 5-й координационных сфер. Анализ

данных показывает искажение первой координационный сферы на +0,06 Å, тогда как последующие координационные сферы в пределах точности измерений не смещаются.

Сплав Nb-Zr-O получен закалкой до комнатной температуры от 1200° С после растворения 2 ат.% O в Nb-2 ат.% Zr, так что в среднем на каждый атом циркония в сплаве приходится один атом кислорода. ТФ EXAFS-спектра около *K*-края поглощения циркония в сплаве Nb-Zr-O приведена на рис. 9.207,*б*. Введение кислорода вызвало искажение решетки, при этом наблюдается значительное уменьшение амплитуды, первая и вторая координационные сферы в Nb-Zr-O расщепляются на различные сферы, причем появляется дополнительная сфера ниже сферы ниобия, возникновение которой связывают с обратным рассеянием кислородом. По положению этого кислородного пика межатомное расстояние Zr-O определено равным 2,04 Å.

Детальный анализ EXAFS-спектров по изменению радиусов координационных сфер и с учетом «линзового» эффекта кислорода позволяет определить положение, в котором может находиться захваченный атом кислорода. Это ближайшая октаэдрическая пустота O_1, тогда как октаэдрическая пустота O_2 кислородом не занята.

На этих же образцах получены результаты методом XANES-спектроскопии. Как видно из рис. 9.208, *K*-край поглощения циркония в ниобии смещен на 8 эВ по сравнению с четырехвалентным цирконием в ZrO_2.

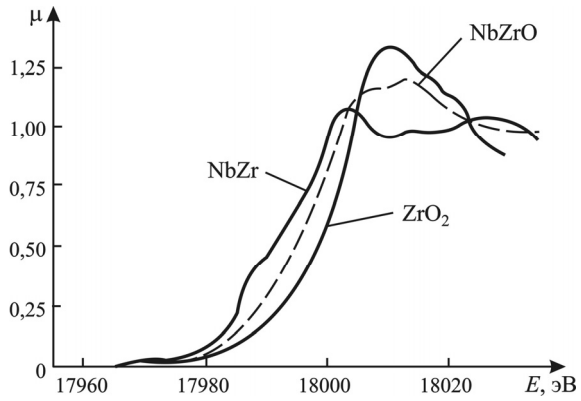


Рис. 9.208. Тонкая структура вблизи *K*-край поглощения (XANES) в цирконии для NbZr, NbZrO и ZrO_2

K-край поглощения для циркония в Nb-Zr-O находится между краями поглощения циркония в ZrO_2 и Nb-Zr-O.

Аморфные материалы. Использование методов EXAFS- и XANES-спектроскопии при изучении аморфных материалов позволяет получать ценную информацию о локальной структуре в разупорядоченных системах, а по вычисленным с помощью EXAFS-спектроскопии парциальным функциям радиального распределения определять межатомные расстояния и степень химического упорядочения в аморфных сплавах.

На рис. 9.209 приведены ТФ EXAFS-спектров пленок германия, которые при различных температурах осаждения получены в аморфном, промежуточном и кристаллическом состояниях.

В аморфном германии видна только первая координационная сфера, а в промежуточном состоянии – вторая и третья. Тщательный анализ вклада вторых соседей для образца германия в

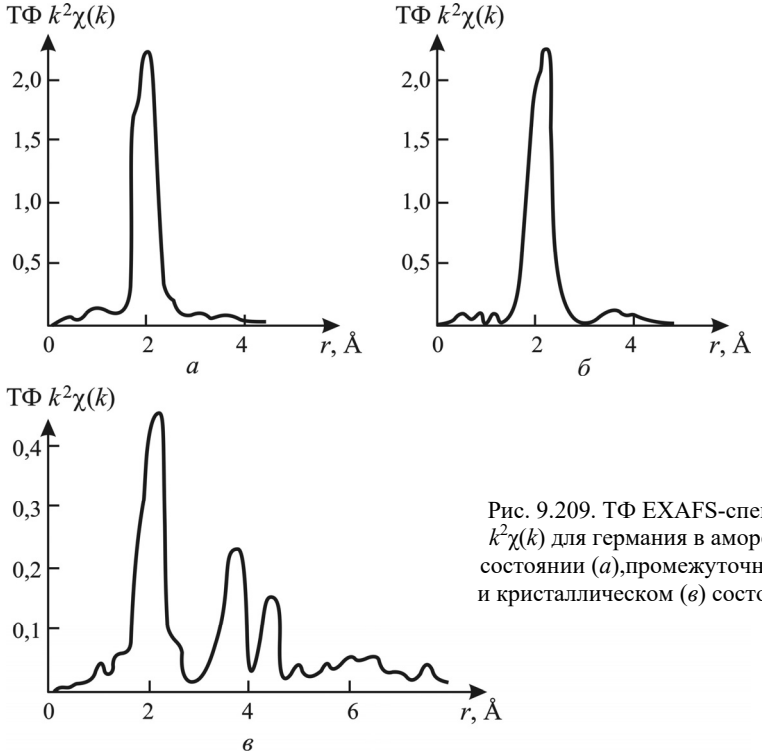


Рис. 9.209. ТФ EXAFS-спектров $k^2\chi(k)$ для германия в аморфном состоянии (*а*),промежуточном (*б*) и кристаллическом (*в*) состояниях

промежуточном состоянии показал, что 80 % образца аморфны, а оставшаяся часть – кристаллики размером ~1 нм. Таким образом, метод EXAFS-спектроскопии позволяет различать нанокристаллическое и аморфное состояния. Уместно отметить, что рентгеновские дифракционные методы эти состояния не различают, а кристалличность этими методами определяется только с ~ 200 Å.

Методом EXAFS-спектроскопии показано, что концентрация одиночных вакансий и дивакансий в аморфном германии составляет 1 и 0,5 % соответственно.

Из предварительных работ по изучению аморфных материалов известно, что расстояние между ближайшими соседями в аморфном состоянии на 0,2–0,3 Å больше, а координационные числа значительно меньше, чем в соответствующих кристаллах. На аморфном сплаве Fe-Zr, типичном для аморфной системы металл-металл, выполнены исследования методом EXAFS-спектроскопии на СИ с энергетическим разрешением ~ 1 эВ. Изучены образцы соединения Fe_2Zr и аморфного сплава $Fe_{90}Zr_{10}$ в закаленном состоянии и после отжига (623 K, 3 ч).

ТФ EXAFS-спектров показывает парциальные функции радиального распределения для циркония и железа (рис. 9.210), причем радиус первой координационной сферы аморфного образца (0,223 нм) значительно меньше соответствующего расстояния в кристаллах (0,26 нм).

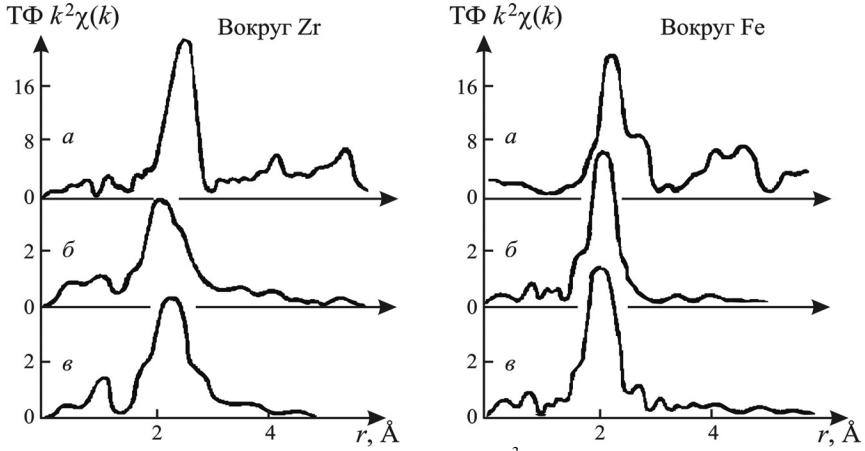


Рис. 9.210. ТФ EXAFS-спектров $k^3\chi(k)$ для циркония и железа в Fe_2Zr (*а*), закаленном $Fe_{90}Zr_{10}$ (*б*) и отожженном $Fe_{90}Zr_{10}$ (*в*)

На основе подбора оптимального числа параметров найдено, что модель с четырьмя координационными сферами находится в лучшем согласии с данными EXAFS-спектра. Таким образом, аморфную структуру можно представить в виде аморфного твердого раствора с двумя композиционно флуктуирующими областями (обогащенными и обедненными цирконием).

9.14. Обработка экспериментальных данных

Любая физическая величина является *случайной величиной*, зависящей от многих факторов, поэтому каждое измерение дает, вообще говоря, отличное от других значение этой величины. Получение истинного значения невозможно, поскольку можно указать только, насколько полученный результат близок к истинному значению, т.е. определить точность измерений. Для этого вместе с полученным результатом (некоторой оценкой истинного значения) приводится приближенная ошибка измерения. Значение этой ошибки определяется точностью приборов, методикой измерений а также требуемой нами вероятностью нахождения измеряемой величины в указанных пределах. Ошибки можно разделить на три группы – *случайные*, *систематические* и *грубые*. *Систематической* называется ошибка, которая не изменяется в процессе измерения (или серии измерений). Значение случайных ошибок изменяется, причем в каждом измерении в равной степени возможны как положительные, так и отрицательные величины. Под *грубой* ошибкой измерения понимается ошибка, существенно превышающая ожидаемую при данных условиях. Она может быть сделана вследствие сбоя аппаратуры, неверной записи показаний прибора и т.п. Для устранения грубых ошибок необходимо соблюдать аккуратность и тщательность в работе, постоянно контролировать измерительные приборы. Случайные ошибки, в отличие от систематических и грубых, всегда присутствуют при измерениях. Оценить и в какой-то степени учесть случайные ошибки можно проведением повторных измерений, что совершенно не приемлемо для систематических ошибок. Поэтому систематические ошибки существенно опаснее случайных. Общих правил по выявлению и устранению систематических ошибок не существует. В какой-то степени уберечься от систематических ошибок можно, тщательно продумывая

методику эксперимента и выбирая качественные, хорошо проверенные приборы.

Генеральной совокупностью называют совокупность всех мыслимых наблюдений, которые могли бы быть сделаны при данном комплексе условий. Результаты ограниченного ряда наблюдений x_1, x_2,…, x_n случайной величины X рассматривают как *выборку* из данной генеральной совокупности. Число наблюдаемых значений n определяет *объем* этой *выборки*. Сущность статистических методов и состоит в том, чтобы по некоторой части генеральной совокупности (т.е. по выборке объема n) выносить суждения о ее свойствах в целом.

Для генеральной совокупности произвольной случайной величины X введем *функцию распределения*: $F(x) = P(X < x)$, где x – действительное число, P – вероятность. Функции распределения являются дискретными и непрерывными, в зависимости от типа случайной величины. Далее рассматриваются только непрерывные функции. *Плотностью функции распределения* случайной величины $f(x)$ называют производную функции $F(x)$ распределения по x: $f(x) = \dfrac{\mathrm{d}F(x)}{\mathrm{d}x}$. Произведение $f(x)\mathrm{d}x$ есть вероятность того, что отдельное случайно выбранное значение измеряемой величины окажется в интервале от x до $x + \mathrm{d}x$. Отсюда следует, что $f(x)$ удовлетворяет соотношению:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\mathrm{d}x = 1. \qquad (9.397)$$

Знание закона распределения случайной величины (в виде функции распределения или функции плотности) дает наиболее полную информацию о поведении данной случайной величины. Однако на практике часто ограничиваются значительно меньшей информацией.

Введем *среднее значение* для данной функции распределения:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x)\mathrm{d}x\,. \qquad (9.398)$$

Если полное число измерений велико, а систематические ошибки отсутствуют, то можно считать, что $\langle x \rangle$ совпадает с

истинным значением X. Ошибка в измеренном значении x равна $e = X - x$.

Корень квадратный из среднего квадрата e обозначается σ и называется *среднеквадратичным* (стандартным) *отклонением* или *среднеквадратичной* (стандартной) *ошибкой*. Величина σ^2 называется *дисперсией* и определяется соотношением:

$$\sigma^2 = \left\langle e^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - X)^2 f(x) \mathrm{d}x \,. \qquad (9.399)$$

Среднеквадратичное отклонение служит мерой ширины кривой распределения, разброса результатов измерений. При точных измерениях у кривой распределения имеется узкий максимум вблизи значения $x = X$, и величина σ является малой, а при грубых измерениях наблюдается большой разброс результатов относительно X и σ принимает большие значения.

Пусть n измерений некоторой величины дали значения $x_1, x_2, \ldots, x_n$. В качестве наилучшего значения случайной величины берется среднее

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i \,. \qquad (9.400)$$

Если вся совокупность измеренных значений характеризуется некоторым распределением со среднеквадратичным значением σ, то мерой ошибки среднего значения является $\sigma_{\text{ср}}$ – среднеквадратичная ошибка среднего:

$$\sigma_{\text{ср}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \,.$$

Величина σ зависит только от точности отдельных измерений и не зависит от их числа, в то время как величину $\sigma_{\text{ср}}$ можно уменьшить путем увеличения n.

Приведенные формулы справедливы при непосредственном измерении случайной величины. В большинстве экспериментов измеряются величины, являющиеся функциями исследуемой случайной величины. Пусть $\boldsymbol{X}$ – исследуемая случайная величина (имеющая в общем случае размерность m), а $\boldsymbol{Y}$ – функция от этой величины, значения которой измеряются. Тогда среднеквадратичная ошибка i-го измерения y_i связана со среднеквадратичными ошибками x_i соотношением:

$$\sigma(y_i) = e_y = \sqrt{\sum_{j=1}^{m}\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j}\right)^2 \sigma^2(x_j)}\,. \qquad (9.401)$$

Частные производные в этой формуле берутся в точках $\overline{x}_j$. Приведенная формула выполняется тем точнее, чем точнее зависимость ***Y*** от ***X*** вблизи окрестности $\overline{\boldsymbol{X}}$ описывается линейной зависимостью.

Значение σ, как правило, неизвестно – оно определяется распределением всех возможных значений случайной величины *X*, а из эксперимента можно получить только ограниченную *выборку* ее значений объемом *n*. Для выборки вводится понятие *выборочного среднеквадратичного отклонения s* по следующей формуле:

$$s^2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2\,, \qquad (9.402)$$

где x_i – результат *i*-го измерения. Оценка среднеквадратичной ошибки среднего имеет вид:

$$\sigma_{\text{ср}} = \frac{s}{\sqrt{n-1}}\,. \qquad (9.403)$$

Приведенные формулы для наилучшей оценки случайной величины и ее ошибки справедливы в том случае, если случайная величина подчиняется *нормальному* или *гауссовскому* распределению $f(x)$:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-X)^2}{2\sigma^2}}\,. \qquad (9.404)$$

Хотя точный вид распределения измеряемой непрерывной случайной величины, как правило, неизвестен, его почти всегда считают гауссовым. Это следует из предположения о том, что в каждом результате измерения проявляется большое число независимых ошибок, малых, но конечных, примерно равных по величине и с равной вероятностью принимающих как положительные, так и отрицательные значения (т.е. выполнены условия так называемой *центральной предельной теоремы*).

Полнота теоретических исследований, относящихся к нормальному закону, а также сравнительно простые математические свой-

ства делают его наиболее привлекательным и удобным в применении. Поэтому даже в случае отклонения исследуемых экспериментальных данных от нормального закона существует, по крайней мере, два пути его целесообразного применения: а) использовать его в качестве первого приближения, при этом нередко оказывается, что такое допущение дает достаточно точные с точки зрения конкретных целей исследования результаты; б) подобрать такое преобразование исследуемой случайной величины, которое видоизменяет исходный «ненормальный» закон распределения, превращая его в нормальный.

Метод наименьших квадратов. Как правило, целью проведения эксперимента является установление связи между изменяемыми независимыми переменными (аргументом) и измеряемыми зависимыми значениями (функцией, откликом). Предполагая аналитическую зависимость между аргументом и откликом, установление связи означает нахождение параметров такой функциональной зависимости. Процедуру оценки параметров аналитической зависимости (*уравнения регрессии*) рассмотрим на примере широко распространенной в практических задачах линейной зависимости. Пусть проведено n измерений случайной величины Y, линейно зависящей от независимых переменных X: $Y = a_1 + a_2X$, неизвестными (искомыми) параметрами являются a_1 и a_2. Каждое измерение y_i содержит как точное значение случайной величины, так и ошибку:

$$y_i = (a_1 + a_2x_i) + e_i, \quad i = 1,\ldots, n. \tag{9.405}$$

Так как число измерений (n) обычно существенно больше числа искомых параметров (2), то задача нахождения этих параметров является, вообще говоря, неоднозначной. Если предположить, что измеренные значения случайной величины распределены по нормальному закону относительно точного значения (или, что то же самое, ошибки измерений распределены по нормальному закону относительно нуля), то лучшие оценки параметров дает *метод наименьших квадратов* (МНК). В этом методе ищутся такие значения параметров, которые минимизируют сумму квадратов ошибок измерений: $S = \sum_{i=1}^{n} e_i^2 \to \min$. В этом случае с учетом уравнения (9.405) ищется минимум выражения:

$$S = \sum_{i=1}^{n} [y_i - (a_1 + a_2 x_i)]^2 .$$

Поскольку функция S зависит от двух переменных (параметров a_1 и a_2), то ее минимум достигается при одновременном равенстве нулю частных производных по a_1 и по a_2:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial S}{\partial a_1} = 0, \\ \dfrac{\partial S}{\partial a_2} = 0. \end{cases} \tag{9.406}$$

После дифференцирования и проведения ряда преобразований получаем систему так называемых *нормальных уравнений*:

$$\begin{cases} a_1 n + a_2 \sum\limits_{i=1}^{n} x_i = \sum\limits_{i=1}^{n} y_i \\ a_1 \sum\limits_{i=1}^{n} x_i + a_2 \sum\limits_{i=1}^{n} x_i^2 = \sum\limits_{i=1}^{n} x_i y_i \end{cases} \tag{9.407}$$

Решение этой системы дает лучшие значения параметров. Уточненные значения i-го измерения случайной величины находятся по формуле: $y_i = a_1 + a_2 x_i$, $i = 1,\ldots, n$.

Рассмотрим формулировку и решение основной задачи МНК в матричном представлении. Введем следующие матрицы и вектора: $\boldsymbol{X}$ – матрица независимых переменных; $\boldsymbol{y}$ – вектор наблюдений; $\boldsymbol{a}$ – вектор параметров, подлежащих оцениванию; $\boldsymbol{e}$ – вектор ошибок, $\boldsymbol{y}$ – вектор уточненных значений случайной величины. Эти матрицы и вектора заданы следующим образом:

$$\boldsymbol{X} = \begin{pmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ . & . \\ . & . \\ . & . \\ 1 & x_n \end{pmatrix}; \quad \boldsymbol{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ . \\ . \\ . \\ y_n \end{pmatrix}; \quad \boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{e} = \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ . \\ . \\ . \\ e_n \end{pmatrix}; \quad \boldsymbol{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ . \\ . \\ . \\ y_n \end{pmatrix}. \tag{9.408}$$

Можно показать, что решение системы нормальных уравнений в матричном виде имеет вид: $\boldsymbol{a} = (\widetilde{\boldsymbol{X}}\boldsymbol{X})^{-1}\widetilde{\boldsymbol{X}}\boldsymbol{y}$, где верхние индексы (~)

и (–1) обозначают матричные операции транспонирования и нахождения обратной матрицы соответственно. Уточненные значения находятся из выражения $\boldsymbol{y'} = \boldsymbol{Xa}$. Ошибками параметров являются квадратные корни из диагональных элементов матрицы $\boldsymbol{C_a}$, рассчитываемой из выражения $\boldsymbol{C_a} = (\tilde{\boldsymbol{X}}\boldsymbol{C_y}\boldsymbol{X})^{-1}$. Квадратная матрица $\boldsymbol{C_y}$ размерностью $n \times n$ является диагональной с элементами $c_{ii} = e_i^2$ на главной диагонали. Остаточные ошибки уточненных значений рассчитываются из выражения $\boldsymbol{C_{\tilde{y}'}} = \tilde{\boldsymbol{X}}\boldsymbol{C_a}\boldsymbol{X'}$ (также берутся квадратные корни из диагональных элементов). Остаточные ошибки показывают, насколько измерения отличаются от их оценок по регрессионной модели. Применение матричного представления существенно упрощает расчеты по МНК, поскольку матричные операции представлены во многих математических пакетах и системах программирования, и от экспериментатора требуется только аккуратно ввести элементы матриц и векторов.

Приведенные формулы носят самый общий характер и применимы для линейных моделей с произвольным числом параметров. Если измеряемая случайная величина является нелинейной функцией (от параметров аналитического выражения), то возможно применение двух подходов: 1) линеаризация уравнения путем замены переменных; 2) построение итерационной процедуры с использованием разложения нелинейной функции в ряд Тейлора и ограничением этого ряда линейной частью. Оба подхода используют приведенные выше формулы.

Когда между измеряемыми величинами существуют уравнения связи (ограничения), их включение в расчеты по МНК позволяет уточнить результаты.

Результаты применения МНК тем точнее, чем больше разница между числом неизвестных параметров и числом измерений.

Корреляционный анализ. Перед применением МНК необходимо выяснить, существует ли между измеряемыми величинами и независимыми переменными функциональная зависимость, не является ли связь между величинами случайной. С этой целью применяется *корреляционный анализ*.

Пусть из эксперимента получено n пар точек (x_1, y_1), (x_2, y_2),…, (x_n, y_n). Выборочные средние значения равны:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i; \quad \bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i \,. \tag{9.409}$$

Выборочные дисперсии s_x и s_y определяются формулами:

$$s_x = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2; \quad s_y = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2. \tag{9.410}$$

Выборочным коэффициентом корреляции r называется величина:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1)\sqrt{s_x s_y}} \,. \tag{9.411}$$

Чем больше по модулю величина r, тем сильнее величина функциональной связи между x и y (r лежит в диапазоне от –1 до +1). Если x и y распределены нормально, равенство ($r = 0$) означает отсутствие какой либо функциональной зависимости между x и y. Если при нормальном распределении x и y выполняется равенство $|x| = 1$, то это означает строгую функциональную линейную зависимость между исследуемыми величинами. В общем случае большое значение r еще не означает, что между x и y существует неслучайная зависимость – необходимо еще убедиться, что x и y не зависят от некоторой величины z, т.е. нет единой причины, не отмечаемой при наблюдениях и влияющей на x и y.

Выборочные распределения. Функции от результатов наблюдения $x_1, x_2, \ldots, x_n$ принято называть *статистиками*.

Любое утверждение о характере распределения случайной величины называется *статистической гипотезой*. Проверка гипотез осуществляется с помощью статистик с определенной степенью вероятности. В качестве критических статистик для проверки статистических гипотез применяются в основном следующие выборочные распределения.

Распределение $\chi^2(m)$ («хи-квадрат с m степенями свободы») задает распределение случайной величины $\chi^2(m)$, являющейся суммой квадратов m нормированных нормальных случайных величин $X_1, X_2, \ldots, X_m$, т.е.

$$\chi^2(m) = \sum_{i=1}^{m} X_i^2 \,. \qquad (9.412)$$

Параметры, характеризующие среднее и рассеяние данного распределения, зависят от числа степеней свободы и подсчитываются по формулам: $\left\langle \chi^2(m) \right\rangle = m$, $\sigma^2 = 2m$. Это распределение приближается к нормальному, когда число степеней свободы m неограниченно увеличивается. Можно показать, что всякая эмпирическая дисперсия $S^2(n)$ нормальной генеральной совокупности, умноженная на $(n-1)$, распределена по закону χ^2 с $(n-1)$ степенями свободы. Распределение χ^2 применяется в основном для проверки гипотезы о принадлежности случайной величины тому или иному типу распределения.

Распределение $F(m, l)$ описывает распределение отношения $\dfrac{\chi^2(m)}{m} : \dfrac{\chi^2(l)}{l}$. Это распределение играет важную роль в *дисперсионном анализе* (изучении влияния внешних факторов на измеряемую случайную величину). Оно зависит от двух параметров: m – число степеней числителя и l – число степеней свободы знаменателя. Из определения F – распределения непосредственно следует, что всякое отношение двух эмпирических дисперсий $S^2(n_1)$ и $S^2(n_2)$, построенных по двум независимым выборкам из одной и той же нормальной генеральной совокупности, распределено по закону $F(n_1 - 1, n_2 - 1)$. Распределение Фишера часто используется для выявления влияния некоторого внешнего фактора на результаты эксперимента, например, влияния дрейфа напряжения на рентгеновской трубке на получаемую дифракционную картину.

Распределение Стьюдента ($t(m)$-распределение) с m степенями свободы задает распределение случайной величины

$$t = \frac{X}{\sqrt{\dfrac{\chi^2(m)}{m}}}, \qquad (9.413)$$

где X – нормированная нормальная случайная величина, а $\chi^2(m)$ не зависит от X. Также как и χ^2-распределение, t-распределение с ростом числа степеней свободы приближается к нормальному распределению. Распределение Стьюдента позволяет, например, ис-

следовать распределение выборочного среднего $\bar{x}(n)$ нормальной генеральной совокупности, когда неизвестно теоретическое значение дисперсии σ^2. В частности, распределению Стьюдента с $(n-1)$ степенями свободы подчиняется величина

$$\frac{[\bar{x}(n)-a]\sqrt{n}}{s(n)}, \tag{9.414}$$

где a – генеральное среднее.

Представление результатов измерений рассмотрим на примере прямых измерений с многократными наблюдениями. При статистической обработке результатов наблюдений необходимо провести следующие операции:

– исключить известные систематические ошибки из результатов наблюдений;

– вычислить выборочное среднее значение исправленных результатов, которое принимается за результат измерения;

– вычислить выборочное среднее квадратичное отклонение результатов наблюдений;

– вычислить выборочное среднее квадратичное отклонение результата измерения;

– убедиться в том, что результаты наблюдений принадлежат нормальному распределению;

– вычислить доверительные границы погрешности результата измерения.

Способы обнаружения грубых ошибок должны указываться в методике выполнения измерений. Гипотезу о нормальности распределения наблюдаемой величины следует проверять с уровнем значимости q от 10 до 2 %. Для определения доверительных границ погрешности результата измерения доверительную вероятность p принимают обычно равной 0,95. В тех случаях, когда повторение экспериментов невозможно, доверительная вероятность принимает более высокое значение. Среднее квадратичное отклонение результата измерения оценивают по формуле:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n(n-1)}}. \tag{9.415}$$

Значения всех величин в этой формуле определены выше. Проверка нормальности распределения при $n > 50$ проводится по критерию χ^2 Пирсона. При $15 < n < 50$ проверка проводится по т.н. составному критерию, а при $n < 15$ принадлежность к нормальному распределению не проводится. Доверительные границы ε (без учета знака) случайной погрешности результата измерения находят по формуле $\varepsilon = t\, s_{\bar{x}}$, где t – коэффициент Стьюдента, который зависит от доверительной вероятности p и числа результатов наблюдений n. При наличии неисключенных систематических погрешностей средств измерений, метода и погрешностей, вызванных другими источниками, оценку суммарного среднего квадратичного отклонения результата измерения вычисляют по формуле

$$s_\Sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{m} \frac{\theta_i^2}{3} + s_{\bar{x}}^2}\,, \qquad (9.416)$$

где m – число суммируемых систематических погрешностей, θ_i – граница i-й неисключенной систематической погрешности.

Контрольные вопросы

1. Какими волновыми свойствами обладают рентгеновские лучи?
2. Какими корпускулярными свойствами обладают рентгеновские лучи?
3. В чем различие абсолютного и кристаллографического ангстрема?
4. Каковы особенности преломления рентгеновских лучей?
5. Чему равен критический угол полного внешнего отражения рентгеновских лучей?
6. В чем заключается метод рентгеновской диагностики плазмы?
7. Покажите ход лучей, соответствующих разным порядкам отражения от одной и той же плоскости (hkl)?
8. Запишите формулу Вульфа–Брэгга с поправкой на преломление.
9. В чем различие циклотронного и синхротронного излучений?
10. Каковы свойства рентгеновского синхротронного излучения?
11. В чем отличие томсоновского и рэлеевского упругого рассеяния?
12. В чем заключается обратный комптон-эффект?
13. Какие особенности зависимости интенсивности непрерывного рентгеновского спектра от силы тока и материала анода рентгеновской трубки?

14. Из каких линий состоит характеристический рентгеновский спектр *K*-серии?

15. Получите выражение для оптимального напряжения на рентгеновской трубке при работе на характеристическом излучении *K*-серии.

16. Как выглядит аналитическая форма закона Мозли?

17. В чем заключается дипольное правило отбора для основных линий характеристического спектра?

18. От чего зависит энергетическая полуширина рентгеновской спектральной линии?

19. Как выглядит график зависимости выхода оже-электронов от атомного номера *Z*?

20. Какие существуют способы возбуждения характеристического рентгеновского излучения?

21. Каковы особенности оптических, рентгеновских и мессбауэровских γ-спектров?

22. В чем преимущества мессбауэровской фильтрации синхротронного рентгеновского излучения?

23. Запишите закон ослабления интенсивности рентгеновских лучей при прохождении через *m* грамм вещества.

24. Опишите физические процессы, происходящие при фотоэлектрическом поглощении рентгеновского кванта.

25. Как работают селективно-поглощающий и сбалансированный дифференциальный фильтры?

26. Каков физический смысл тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения?

27. Выведите формулу Томсона для интенсивности когерентно рассеянного неполяризованного рентгеновского излучения на свободном точечном электроне.

28. Какие особенности рассеяния рентгеновских лучей учитывает атомная функция рассеяния?

29. В чем особенности аномального рассеяния рентгеновских лучей?

30. Опишите физические процессы, происходящие при некогерентном рассеянии рентгеновских лучей.

31. Каковы особенности рассеяния мессбауэровских γ-квантов?

32. Каковы особенности упругого рассеяния электронов?

33. Каковы особенности упругого рассеяния тепловых нейтронов?

34. Каковы конструктивные особенности трубок для рентгеноструктурнго анализа?

35. Рассмотрите особенности рентгеновской оптики с использованием плоских, концентрирующих и фокусирующих монохроматоров, а также многослойных тонкопленочных структур, зонных пластинок и рентгеновских линз.

36. Какие единицы измерения используются в дозиметрии рентгеновского излучения для экспозиционной, поглощенной и эквивалентной дозы?

37. Какие параметры используются для оценки рабочих возможностей рентгеновских детекторов?

38. Рассмотрите принципы работы сцинтилляционного и полупроводникового детекторов рентгеновского излучения

39. От чего зависит энергетическое разрешение рентгеновских детекторов?

40. Рассмотрите принцип работы *IP* детектора.

41. Почему оптическая плотность почернения D при фотографической регистрации пропорциональна интенсивности рентгеновского излучения I?

42. В чем заключается эффект Вустера при микрофотометрировании рентгеновских рефлексов?

43. Какие упрощающие предположения делают при выводе интерференционной функции?

44. Приведите примеры функций, сохраняющих свой вид после преобразования Фурье.

45. Покажите, что свертка двух гауссовских функций является тоже гауссовской с дисперсией, равной сумме дисперсий исходных функций.

46. Напишите соотношение, отвечающее закону сохранения интегральной интенсивности.

47. Получите выражение для амплитуды рассеяния рентгеновских лучей $\Phi(\boldsymbol{S})$ на неограниченном кристалле.

48. Получите выражение для структурной амплитуды $F(\boldsymbol{H})$.

49. Запишите выражение для интерференционной функции Лауэ.

50. Проведите анализ интерференционной функции Лауэ: найдите положение и значения главных максимумов интерференционной функции.

51. Запишите интерференционное уравнение и рассмотрите геометрическую интерпретацию с использованием сферы Эвальда; рассмотрите также интерпретацию интерференционного уравнения Бриллюэном.

52. Выведите соотношения, описывающие уширение дифракционной линии $\Delta(2\theta)$ из-за мелкодисперсности и микронапряжений.

53. Вычислите структурный множитель $|F_{HKL}|^2$ для кристаллов с ОЦК, ГЦК решеткой и с ГПУ структурой.

54. Какие дифракционные максимумы присутствуют на рентгенограммах структуры типа алмаза?

55. Вычислите структурный множитель $|F_{HKL}|^2$ для кристаллов со структурой типа сфалерита ZnS.

56. Вычислите множитель Лоренца $L(\theta)$ для монокристалла.

57. В чем заключается кинематическая интерпретация множителя Лоренца для монокристалла?

58. Вычислите комбинированный угловой множитель $L(\theta)P(\theta)$ для поликристалла.

59. Выведите температурный множитель e^{-2M} в соответствии с принципом эргодичности.

60. Вычислите множитель поглощения $A(\mu, \theta)$ для случая симметричного отражения от бесконечно толстого плоского образца.

61. Дайте физическую интерпретацию первичной и вторичной экстинкции.

62. Что такое эффективная область, поле индексов и предел дифракции при рассмотрении геометрии метода Лауэ с использованием обратной решетки?

63. Как проводится определение сингонии кристалла по лауэграммам?

64. В чем заключается правило Фриделя? Когда наблюдается нарушение правила Фриделя?

65. Что такое лауэвские классы?

66. Как сказывается мозаичность кристалла на лауэграммах и эпиграммах?

67. Дайте геометрическую интерпретацию интерференционного уравнения для метода вращения монокристалла.

68. Как проводится определение типа решетки Бравэ по рентгенограммам вращения монокристалла?

69. Рассмотрите особенности геометрии съемки монокристаллов в рентгенгониометрах с цилиндрической пленкой, плоской пленкой и в прецессионной камере.

70. Рассмотрите геометрию монокристальных дифрактометров: трехкружных и четырехкружных.

71. Каковы основные этапы расшифровки атомной структуры?

72. Дайте геометрическую интерпретацию интерференционного уравнения для метода широко расходящегося пучка (метода Косселя).

73. Дайте геометрическую интерпретацию интерференционного уравнения для метода порошков (поликристаллов).

74. Объясните правило выбора излучения в методе порошков.

75. Как провести индицирование рентгенограмм кристаллов кубической сингонии?

76. Каковы особенности фокусировки по Брэггу–Брентано и по Зееману–Болину?

77. Рассмотрите рентгенооптическую схему дифрактометра для исследования радиоактивных материалов.

78. Какие особенности размытия дифракционных линий изучаются при ω-сканировании и при $(\theta - 2\theta)$-сканировании?

79. Рассмотрите статистические погрешности при регистрации дифракционных линий.

80. Дайте геометрическую интерпретацию интерференционного уравнения в энергодисперсионной дифрактометрии.

81. Каковы особенности порошковой дифрактометрии на синхротронном излучении?

82. Рассмотрите понятия прецизионности и точности в дифракционных методах.

83. Проведите сравнительное рассмотрение графических и аналитических методов определения параметров решетки.

84. В чем особенности безаберационного дифракционного метода Бонда – прецизионного определения периодов решетки монокристаллов?

85. Каковы возможности метода рентгеновской дифференциальной дилатометрии?

86. Какие принципы лежат в основе классификации напряжений?

87. Рассмотрите геометрию дифракции для Ω- и Ψ-дифрактометров.

88. Получите соотношения для рентгенографического определения макронапряжений $\sin^2\psi$-методом.

89. С чем связано появление нелинейности и расщепления в $\sin^2\psi$-методе?

90. Как учитывается неравноосность зерен при определении макронапряжений рентгенографическим методом?

91. Рассмотрите графический (по Речингеру) и аналитический (по Гангули) методы разделения дублета дифракционной линии.

92. Какие аппроксимирующие функции используются при анализе уширения дифракционной линии?

93. Рассмотрите метод Стокса выделения истинного физического уширения дифракционной линии.

94. Изложите основные принципы метода гармонического анализа формы дифракционной линии.

95. Как проводится разделение эффектов мелкодисперсности и микронапряжений в методе гармонического анализа формы дифракционной линии?

96. Как влияют дефекты упаковки на уширение дифракционных линий?

97. Какие особенности классификации дефектов по Кривоглазу?

98. Какие существуют способы описания текстуры?

99. От чего зависит наличие различных кристаллографических компонент неограниченной текстуры в металлах и сплавах с ГЦК решеткой?

100. Каковы особенности дифрактометрических методов построения прямых полюсных фигур?

101. Какие типы текстур прокатки наблюдаются в ГЦК металлах?

102. Какие нормировки используются при построении обратных полюсных фигур?

103. Как проводится определение функции распределения ориентаций методом гармонического анализа?

104. Какие особенности у векторного метода определение функции распределения ориентаций?

105. Что такое рентгеновская характеристика вещества?

106. От чего зависит чувствительность рентгеновского качественного фазового анализа?

107. Какие существуют методы рентгеновского количественного фазового анализа?

108. В чем заключается рентгенографический метод определения типа твердого раствора?

109. От чего зависит интенсивность сверхструктурных линий?

110. В чем различие процессов разупорядочения в Cu_3Au и β-латуни?

111. Каким рентгеновским методом изучают процессы ближнего упорядочения и ближнего расслоения?

112. Рассмотрите интерпретацию интерференционного уравнения для случая дифракции быстрых электронов.

113. Каковы возможности метода косых текстур в электронографии?

114. Каковы основные области применения электронографии?

115. Объясните возникновение линий Кикучи при дифракции обратно рассеянных электронов.

116. В чем заключаются особенности и возможности метода дифракции медленных электронов?

117. Каковы основные области применения нейтронографии в материаловедении?

118. Чем отличаются порошковые нейтронограммы α-Fe и β-Fe?

119. В чем различие порошковых нейтронограмм ферромагнитных и антиферромагнитных материалов?

120. В чем преимущество времяпролетной нейтронографии?

121. Рассмотрите физические принципы появления тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей: XANES- и EXAFS-спектроскопии.

122. Каковы области применения EXAFS – спектроскопии в материаловедении?

123. Какие виды ошибок влияют на результаты измерений?

124. Что такое дисперсия и как она рассчитывается?

125. В чем заключается метод наименьших квадратов?

126. В каких случаях МНК дает оптимальную оценку параметров исследуемой функции?

127. Как вычисляется и какую информацию содержит выборочный коэффициент корреляции?

128. Дайте определение основных выборочных распределений случайной величины.

129. Как необходимо представлять результаты наблюдений?

130. Какими путями можно повысить точность результатов измерений?

Список использованной литературы

1. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.

2. Русаков А.А., Яльцев В.Н. Основы рентгенографии металлов. Ч. I. – М.: МИФИ, 1994. – 172 с.

3. Русаков А.А., Яльцев В.Н. Основы рентгенографии металлов. Ч. II. – М.: МИФИ, 1994. – 60 с.

4. Русаков А.А., Яльцев В.Н., Скрытный В.И. Основы рентгенографии металлов. Ч. III. – М.: МИФИ, 1998. – 152 с.

5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М.: Физматлит, 1961. – 604 с.

6. Алешина Л.А., Шиврин О.Н. Рентгенография кристаллов. – Петрозаводск.: Изд-во Петрозаводского ГУ, 2004. – 320 с.

7. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. – М.: Физматлит, 2007. – 672 с.

8. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1983. – 288 с.

9. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. – М.: Наука, 1980. – 254 с.

10. Современная кристаллография (в 4-х томах). Том 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. / Б.К. Вайнштейн − М.: Наука, 1979. – 384 с.

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

12. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структуры. – М.: Металлургия. 1977. – 248 с.

13. Бублик В.Т., Дубровина А.Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. – М.: Металлургия. 1978. – 272 с.

14. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука, 1967. – 336 с.

15. Физическое материаловедение (в 6 томах) /Под ред. Б.А. Калина. Том 1. Физика твердого тела. – М.: МИФИ, 2007. – 636 с.

16. Бокий Г.В., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Том I. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 490 с.

17. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Том II. – М.: Изд-во МГУ, 1960. – 632 с.

18. Китайгородский А.И. Теория структурного анализа. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 284 с.

19. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: Изд-во МГУ, 1972. – 246 с.

20. Рентгеновская дифрактометрия / И.Г. Исаенкова, Ю.А. Перлович, В.И. Скрытный, Н.А. Соколов, В.Н. Яльцев. – М.: МИФИ, 2007. – 60 с.

21. Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Скрытный В.И., Яльцев В.Н. Рентгенографическое определение макронапряжений. – М.: МИФИ, 2007. – 48 с.

22. Бородкина М.М., Спектор Э.Н. Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия. 1981. – 272 с.

23. Косенков В.М. Рентгенография в реакторном материаловедении. – изд. 2-е, перер. и доп. – Ульяновск: УлГУ, 2006. – 168 с.

24. Вишняков Я.Д., Бабарэко А.А., Владимиров С.А., Эгиз И.И. Теория образования текстур в металлах и сплавах. – М.: Наука, 1979. – 344 с.

25. Новые методы исследования текстуры поликристаллических материалов: Сборник статей / Пер. с англ./Под ред. И.И. Папирова, Т.И. Савеловой. – М.: Металлургия. 1985. – 312 с.

26. Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгеногафия. – М.: Металлургия. 1994. – 480 с.

27. Артемьев А.Н., Яльцев В.Н. Синхротронное излучение. Некоторые применения в материаловедении. Ч. 1: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 1998. – 94 с.

28. Мышляев М.М., Софронова Р.М., Прохоровский В.Ю. Кристаллогеометрия в дифракционной электронной микроскопии: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 1997. – 52 с.

29. Уоррэн Б.И. Успехи физики металлов: Сб. статей. Т. 5. / Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1963. – С. 174 – 237.

30. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматлит, 1961. – 864 с.

31. Плутоний фундаментальные проблемы. Т. 2. / Пер. с англ. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. – 495 с.

32. Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана. Вып. 1. Атомное строение металлов и сплавов. – М.: Мир, 1967. – 334 с.

33. Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. –3-е изд., пер. и доп. – В 3-х т. − Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов/ Пер. с англ. − М.: Металлургия, 1987. – 640 с.

34. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. / Пер. с англ. − М.: Наука, 1978. – 792 с.

35. Методы структурного анализа. М.: Наука, 1989. – 304 с.

36. Неорганические материаловедение: энциклопедическое издание: В 2 т. / под ред. В.В.Скорохода, Г.Г. Гнесина. Т. 1. Основы науки о металлах, Киев, 2008.– 1152 с.

37. Джеймс Р. Оптические принципы диффракции рентгеновских лучей. /Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1950. – 572 с.

38. Баррет Ч.С., Масальский Т.Б. Структура металлов. /Пер. с англ. В двух частях. − М.: Металлургия, 1984. – 792 с.

39. Тейлор А. Рентгеновская металлография. /Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1965. – 663 с.

40. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. – М.: Гостехиздат, 1950. – 650 с.

41. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматлит, 1963. – 380 с.

42. Хейкер Д.М. Л.С. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Ленинград: Машиностроение, 1973. – 254 с.

43. АзаровЛ., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. /Пер. с англ. М: Изд-во иностр. литературы, 1961. – 363 с.

44. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ: В 2-х кн. /Пер. с англ. – М.:Статистика, 1986. – 366 с.

45. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматлит, 1960. – 430 с.

46. Браунли К.А. Статистическая теория и методология в науке и технике. / Пер. с англ. М.: Наука, 1977. – 407 с.

47. International Tables for Crystallography. (1995). Kluwer Academic Publishers.

48. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1960. – 357 с.

49. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 384 с.

50. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. /Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 342 с.

51. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия. – М.: Металлургия. 1973. – 583 с.

52. Клепиков Н.П., Соколов С.Н. Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия. М.: Наука, 1964. – 184 с.

53. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд. доп. и перераб. М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

54. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. /Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 484 с.

Глава 10. МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОГО И ИОННОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ

10.1. Основы электронной и ионной оптики, регистрация параметров заряженных частиц

В целом ряде классов современных электронных приборов используются направленные управляемые пучки заряженных частиц (з.ч.) ионов или электронов. Формирование таких пучков осуществляется с помощью соответствующих электрических и магнитных полей. Изучение взаимодействия электронов с этими полями составляет по установившимся понятиям предмет электронной оптики. Однако следует заметить, что сам термин, электронная оптика, возникший как следствие глубокой аналогии между движением световых лучей в оптических средах и движением заряженных частиц в электрических и магнитных полях, является в настоящее время в определенной степени условным. Дело в том, что указанная аналогия распространяется хотя и на весьма обширный, но все же ограниченный круг задач формирования электронных пучков.

В целом ряде важных случаев, когда, в частности, становится существенным влияние взаимодействия заряженных частиц в пучках, т.е. роль их собственного пространственного заряда, эта аналогия неприменима: теряется смысл как самого понятия электронной оптики, так и таких оптических терминов, как фокусировка, электронный (ионный) луч, электронное изображение объекта и т.д.

Под геометрической электронной оптикой понимают описание движения заряженных частиц в электрических и магнитных полях в случаях, когда взаимодействием между заряженными частицами пренебрегают, и когда практически еще не проявляются их волновые свойства, например, электрон рассматривают как материальную частицу. Кроме того, используется, как правило, нерелятивистская электронная оптика, когда скорость заряженных частиц много меньше, чем скорость света в вакууме, и их массу считают постоянной, т.е. равной массе покоя.

И, наконец, предполагается, что заряженные частицы движутся в практически неизменных во времени полях. Иными словами, время их пролета через электронно-оптическую систему много меньше времени, за которое существующие в ней поля успевают заметно измениться.

Основной электронно-оптической задачей при создании того или иного электронно-лучевого прибора является конструирование электронно-оптической системы, способной создать пучки электронов требуемой конфигурации, т.е. обеспечить заданные траектории электронов.

Под электронно-оптической системой следует понимать совокупность электродов, имеющих определенные потенциалы, и магнитов или проводников, обтекаемых током, которые создают соответственно электрические и магнитные поля.

10.1.1. Движение заряженной частицы в электромагнитном поле

В общем случае наличия как электрического, так и магнитного полей выражение для силы $\boldsymbol{F}_{\text{Л}}$, действующей на заряженную частицу (так называемой силы Лоренца), при сформулированных выше предположениях, имеет вид:

$$F_{\text{Л}} = m\frac{\mathrm{d}\upsilon}{\mathrm{d}t} = \chi \mathrm{e}\left(E + [\boldsymbol{\upsilon} \cdot \boldsymbol{B}]\right), \qquad (10.1)$$

где χ – число, кратное заряду электрона (для электрона –1, для протона +1); $\boldsymbol{E}$ – вектор напряженности электрического поля; $\boldsymbol{B}$ – вектор индукции магнитного поля; $\boldsymbol{\upsilon}$ – вектор скорости частицы.

Из закона сохранения энергии в электрическом поле следует, что энергия заряженной частицы определяется как:

$$E = \frac{m\upsilon^2}{2} = eU, \qquad (10.2)$$

где m – масса частицы(масса электрона $m_e = 9{,}107 \cdot 10^{-31}$ кг); υ – скорость частицы, м/с; e – заряд частицы (заряд электрона $e = 1{,}601 \cdot 10^{-19}$ Кл), U – пройденная частицей разность потенциалов, В.

Вторая составляющая в (10.1), обусловленная действием магнитного поля на заряженную частицу, представляет собой вектор-

ное произведение скорости $\boldsymbol{v}$ на вектор магнитной индукции $\boldsymbol{B}$, из которого следует, что постоянное магнитное поле не изменяет энергию частицы, и не взаимодействует с частицей, если ее скорость равна нулю или вектор скорости параллелен вектору $\boldsymbol{B}$.

В системе прямоугольных координат (рис. 10.1) выражение (10.1) имеет вид:

$$\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\chi e}{m}E_x - \frac{\chi e}{m}\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}B_z - \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}B_y\right), \tag{10.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\chi e}{m}E_y - \frac{\chi e}{m}\left(\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}B_x - \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}B_z\right), \tag{10.4}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2z}{\mathrm{d}t^2} = -\frac{\chi e}{m}E_z - \frac{\chi e}{m}\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}B_y - \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}B_x\right) \tag{10.5}$$

Для полей, обладающих симметрией, например, относительно оси z, уравнение движения представляется обычно в цилиндрических координатах z, r, φ, если нет зависимости от азимута, то оно принимает вид:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\, U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = 0\,. \tag{10.6}$$

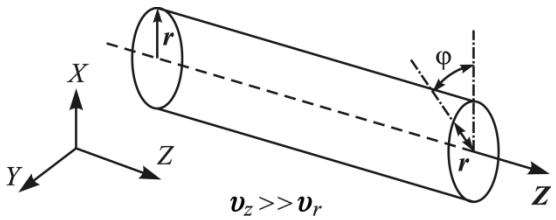


Рис. 10.1. Соотношение между радиальной $\boldsymbol{v}_r$ и осевой $\boldsymbol{v}_z$ скоростями заряженных частиц в пучке

Распределение потенциала в *аксиально-симметричном* электрическом поле. Случай движения пучка заряженных частиц в однородном электрическом поле, рассмотренный выше, не представляет интереса с точки зрения фокусировки пучков и получения, например, электронных изображений. Однако оказывается, что аксиально-симметричные поля, обладающие симметрией вращения, способны создавать электронные изображения и играют в отноше-

нии пучков заряженных частиц ту же роль, какую играют в отношении световых пучков преломляющие среды, ограниченные поверхностями вращения.

Рассмотрим электрическое поле, которое удовлетворяет одному единственному условию: оно является *аксиально-симметричным*. Иными словами, распределение потенциала в таком поле в цилиндрической системе координат (z, r, φ), является функцией лишь расстояния по оси симметрии z и расстояния от оси симметрии r и не зависит отφ, т.е. $U = f(z, r)$. Форма поля полностью определена, если известно распределение потенциала в одной из так называемых *меридиональных плоскостей*, т. е. в плоскости, проходящей через ось симметрии. Кроме того, в таком поле $U(z, r) = U(z, -r)$, т.е. аналитическое выражение, описывающее такое поле содержит только четные степени по r.

В соответствии с этим потенциал аксиально-симметричного поля

$$U(z) \equiv U(z, \boldsymbol{r} = 0) \tag{10.7}$$

представляют в виде ряда:

$$U(z, r) = b_0(z) + r^2 b_2(z) + r^4 b_4(z) + \ldots + r^{2k} b_{2k}(z), \tag{10.8}$$

где члены b_0, b_2, b_4 являются функциями только координаты z.

Это выражение представляет распределение потенциала в аксиально-симметричном электрическом поле только в том случае, если оно удовлетворяет уравнению Лапласа, и функция U зависит только от координат z и r:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{1}{\boldsymbol{r}} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial^2 U}{\partial \boldsymbol{r}^2} = 0. \tag{10.9}$$

Решение уравнения (10.9) имеет вид:

$$U(z, r) = U(z) - \frac{U''(z)}{4} r^2 + \frac{U^{IV}(z)}{64} r^4 + \ldots + (-1)^k \frac{U^{2k}(z)}{(k!) 2^{2k}} r^2. \tag{10.10}$$

Таким образом, распределение потенциала U любого аксиально-симметричного поля можно найти, если задано распределение потенциала вдоль оси симметрии z этого поля.

Движение *параксиальных пучков* заряженных частиц в аксиально-симметричном электрическом поле. Рассмотрим движе-

ние заряженных частиц в поле, обладающем осевой симметрией. При этом ограничимся случаем движения заряженных частиц в так называемых параксиальных пучках, траектории которых удовлетворяют следующим двум условиям.

1. Удаление траекторий от оси симметрии поля очень мало, так что на всем протяжении траектории считают, что величина r(безразмерная и по модулю меньше единицы) много больше, чем r^2 ($r >> r^2$). Поэтому, в выражениях, описывающих движение таких электронов, членами, которые содержат вторую и более высокие степени r, можно пренебречь по сравнению с членами, содержащими r в первой степени.

2. Угол наклона траекторий к оси симметрии на всем их протяжении настолько мал, что проекцию скорости заряженной частицы на ось симметрии υ_z считают равной самой скорости υ. Или (как говорят) угол θ, под которым движутся заряженные частицы относительно оси симметрии z, мал, т.е. $\theta \to 0$.

Предположим для простоты, что заряженные частицы попадают в поле с малыми начальными скоростями, которыми пренебрегают по сравнению со скоростями, приобретаемыми электронами при движении в электрическом поле ($\upsilon(z) >> \upsilon_o$).

Ввиду осевой симметрии поля составляющая его напряженности в направлении азимута φ равна нулю, и заряженная частица, вошедшая в поле в плоскости z, $-r$ (в меридиональной плоскости), продолжает двигаться в этой плоскости, т.е. ее траектория является плоской кривой (рис. 10.2).

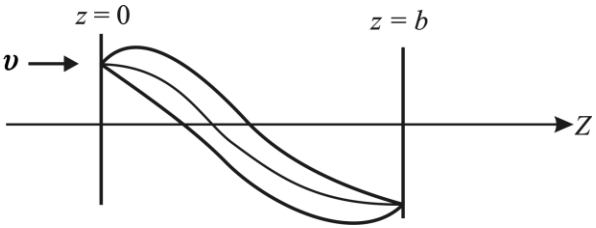


Рис.10.2. Траектория заряженной частицы в аксиально-симметричном электрическом поле при её движении из точки $z = 0$ в точку $z = b$

Тогда в соответствии с (10.1) и (10.2) уравнения движения заряженной частицы имеют вид:

$$\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\chi e}{m} U'(z), \tag{10.11}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\chi e}{2m} r U''(z). \tag{10.12}$$

Для параксиального аксиально-симметричного пучка (10.3)

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} \approx \upsilon = \sqrt{\frac{2\chi e}{m} U(z)}. \tag{10.13}$$

Из уравнения (10.13) следует, что составляющая скорости заряженной частицы в параксиальных пучках в направлении оси z примерно равна их полной скорости и определяется величиной потенциала на оси аксиально-симметричного поля.

Решением уравнения (10.13) является:

$$Ur'' + \frac{1}{2} U' r' + \frac{1}{4} U'' = 0. \tag{10.14}$$

Выражение (10.14) представляет собой решение уравнений движения заряженной частицы в параксиальном пучке в аксиально-симметричном электрическом поле и связывает координаты частицы z и r. Точное аналитическое решение полученного дифференциального уравнения траектории в большинстве практически интересных случаев представляет собой весьма сложную задачу. Однако даже в своем общем виде оно дает значительный материал для решения теоретических и практических задач электронной оптики. Например, можно получить более точное уравнение движения заряженной частицы путем исключения из (10.14) второй производной по U:

$$r'' + \left[\frac{3}{16} \left(\frac{U'}{U} \right)^2 + \frac{U_2}{U} \right] \cdot r = 0, \tag{10.15}$$

где U_2 – функция, учитывающая нарушение симметрии аксиально-симметричного поля.

Поэтому в литературе уравнения (10.14) и (10.15) часто называют основными уравнениями электронной оптики электрических полей.

Рассмотрим некоторые основные следствия, из него вытекающие.

1. Для определения траектории частицы в поле, если это поле *аксиально-симметрично* и частица является *параксиальной*, не обязательно знание распределения потенциала во всем пространстве. Достаточно тем или иным способом определить распределение потенциала по оси симметрии поля.

2. В полученное выражение не входят ни заряд, ни масса движущейся в поле частицы. Это значит, что не только электроны, но и любые заряженные частицы, в том числе и гораздо более тяжелые ионы, при совпадающих начальных условиях двигаются по одним и тем же траекториям.

3. Если потенциалы всех электродов, создающих поле, изменить в равное число раз, то траектории электронов останутся неизменными.

Указанное обстоятельство допускает исследование электронных линз на моделях с пропорционально измененными напряжениями всех электродов или с их подключением в цепь переменного тока, что важно в случае работы в так называемых электролитических ваннах.

4. Уравнение линейно и однородно относительно $r(z)$, это приводит к тому, что если модель является увеличенной копией электродов электронно-оптической системы, то траектории электронов в ней, имея, соответственно, увеличенные размеры, остаются геометрически подобными траекториям в реальной системе.

5. Самым принципиально важным является вытекающее из основного уравнения следствие о том, что любое аксиально-симметричное поле является электронной линзой и способно создать изображение с помощью параксиальных пучков заряженных частиц.

Движение в аксиально-симметричном магнитном поле. Рассмотрим длинную катушку цилиндрической формы, по обмотке которой течет ток (рис.10.3). Возникающее магнитное поле внутри катушки в области, достаточно удаленной от ее краев, можно считать однородным, т. е. индукция поля $\boldsymbol{B}$ имеет одну изменяющуюся составляющую $\boldsymbol{B}_r$, (электрическое поле отсутствует).

Выберем в этой области некоторую точку a, считая ее источником электронов. Пусть электрон входит в поле в плоскости чертежа, имея скорость $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}_z + \boldsymbol{v}_r$. Составляющая скорости $\boldsymbol{v}_z$ параллельна направлению силовых линий поля и вектора магнитной ин-

дукции $\boldsymbol{B}$ и не вызывает взаимодействия электрона с полем, так что электрон равномерно смещается вдоль оси z. Компонента же скорости $\boldsymbol{\upsilon}_r$ перпендикулярна направлению $\boldsymbol{B}$ и определяет силу, действующую на электрон в первый момент, очевидно, перпендикулярно плоскости чертежа по направлению к нам. Величина этой силы записывается как $F_m = e\boldsymbol{\upsilon}_r B$.

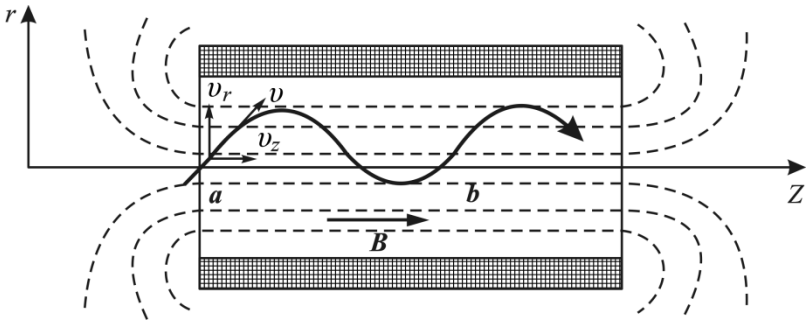


Рис.10.3. Движение заряженной частицы в длинной магнитной линзе

Эта сила искривляет траекторию электрона и, следовательно, является центростремительной силой, которая, как известно из механики, определяется из выражения

$$F_{\text{ц}} = \frac{m\upsilon_r^2}{R}, \qquad (10.16)$$

где R – радиус кривизны траектории в данной точке.

Следовательно,

$$e\upsilon_r B = \frac{m\upsilon_r^2}{R}, \qquad (10.17)$$

и отсюда получаем выражение для радиуса кривизны траектории электрона в виде

$$R = \frac{m\upsilon_r}{eB}. \qquad (10.18)$$

Полученное выражение не зависит от координат электрона, следовательно, R = const, и электрон движется в плоскости, перпендикулярной оси катушки, по окружности. Но при этом благодаря наличию $\boldsymbol{\upsilon}_z$ электрон смещается с постоянной скоростью вдоль оси z, т.е. движется по винтовой линии. При этом через некоторое вре-

мя t, за которое электрон совершит полный оборот по окружности, он вновь пересечет исходную силовую линию ab. Это время равно

$$t = \frac{2\pi R}{\upsilon_r} = \frac{2\pi m}{eB} \qquad (10.19)$$

и не зависит от величины начальной скорости электрона. Поэтому если из точки a выйдет одновременно несколько электронов, то через одно и то же время независимо от величин и направления их скоростей они пересекут исходную силовую линию поля ab. При этом из-за различия осевых составляющих скоростей электроны пересекут эту силовую линию в разных точках.

Если пучок электронов, входящий в поле в точке a, является моноэнергетическим (*монохроматическим*), т.е. скорости всех электронов одинаковы и параксиальны, что позволяет считать величину полной скорости равной ее компоненте υ_z. Тогда такой пучок, выйдя из точки a, через время t вновь сойдется в точке b на расстоянии $\upsilon_z t$ от точки a. Следовательно, точку b считают электронным изображением точки a.

Такие изображения исходной точки получаются через одинаковые интервалы вдоль силовой линии, пока поле остается однородным (рис. 10.4). Все сказанное справедливо для любой точки, расположенной в плоскости, перпендикулярной оси и проходящей через точку a. Поэтому, если в этой плоскости расположен объект, испускающий электроны, то на расстояниях $\upsilon_z t$ от этой плоскости каждая точка объекта, испускающая электроны, с помощью электронных лучей также изображается точкой, т.е. получено электронное изображение объекта.

Рис.10.4. Параксиальный монохроматический пучок электронов в длинной магнитной линзе

Следовательно, однородное магнитное поле длинной катушки является своеобразной электронной линзой, дающей в отличие от обычных линз прямое (неперевернутое) изображение с линейным увеличением, равным единице. Можно сказать, что такая длинная магнитная линза осуществляет перенос изображения параллельно самому себе. При этом условием получения изображения является

параксиальность электронных пучков. Однородное магнитное поле широко используется в ряде электронно-лучевых приборов, в частности, в некоторых типах передающих телевизионных трубок. Магнитные поля, имеющие осевую симметрию, так же, как и аксиально-симметричные электрические поля, играют большую роль в электронной оптике.

Предположим, что магнитное поле удовлетворяет единственному условию – симметрично относительно оси *Z*. Следовательно, вектор индукции магнитного поля $\boldsymbol{B}$ имеет отличные от нуля компоненты $\boldsymbol{B}_z$, и $\boldsymbol{B}_r$. Азимутальная же составляющая $\boldsymbol{B}_\varphi$ равна нулю. Такое поле создается круглой катушкой, обтекаемой током (рис. 10.5). При этом считают, что напряженность поля имеет заметную величину на некотором отрезке *ab* вдоль оси симметрии, т.е. используют случай короткой магнитной линзы. При этом, как и в случае электрического поля, рассматривается случай параксиальных пучков.

Рассмотрим движение электрона, выходящего из некоторой точки *A* на оси. Примем, что пока электрон не попадет в область действия магнитного поля, т.е. не достигнет координаты $z = a$, он двигается по прямой со скоростью, определяемой пройденной электроном разностью потенциалов *U*.

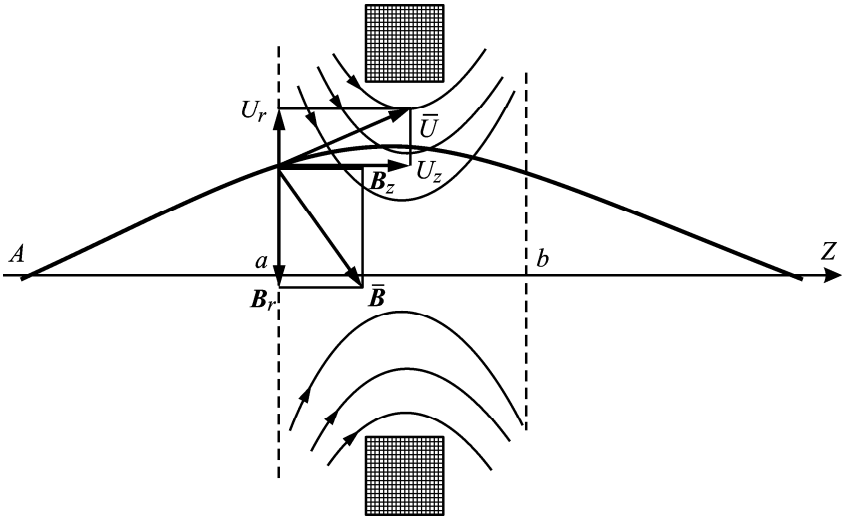


Рис. 10.5. Движение заряженной частицы в короткой магнитной линзе

При попадании в область поля электрон начинает взаимодействовать с ним, появляются силы, искривляющие траекторию.

Опишем взаимодействие электрона с магнитным полем качественно. Если разложить скорость движения электрона $\boldsymbol{v}$, входящего в область поля в точке $z = a$ на осевую $\boldsymbol{v}_z$ и радиальную $\boldsymbol{v}_r$ компоненты, а вектор $\boldsymbol{B}$ на компоненты $\boldsymbol{B}_z$ и $\boldsymbol{B}_r$ (см. рис.10.5), то взаимодействие с полем приведет к возникновению сил $F_1 = eV_zB_r$ и $F_2 = eV_rB_z$, направленных перпендикулярно плоскости чертежа. Величиной $\boldsymbol{F}_2$ по сравнению с $\boldsymbol{F}_1$ пренебрегают, имея в виду параксиальность траектории заряженных частиц ($\boldsymbol{v}_r < \boldsymbol{v}_z$). Отметим, однако, что электрон, входящий в поле, испытывает действие сил, стремящихся вывести его из плоскости первоначального движения и сообщающих ему ускорение в направлении, перпендикулярном плоскости рис. 10.5. В результате электрон приобретает скорость в направлении азимута $\boldsymbol{v}_\varphi$. Эта скорость оказывается перпендикулярной составляющей индукции магнитного поля $\boldsymbol{B}_z$, в результате чего возникает новая сила $\boldsymbol{F}_r$, модуль которой равен $F_\gamma = e\boldsymbol{v}_\varphi B_z$.

Таким образом, благодаря скорости $\boldsymbol{v}$ электрон начинает «закручиваться» вокруг оси r, а возникающая в результате этого «закручивания» сила $\boldsymbol{F}_r$ отклоняет его к оси Z. Следует отметить, что при этом составляющая скорости $\boldsymbol{v}$ взаимодействует и с радиальной составляющей индукции $\boldsymbol{B}_r$.

При принятом на рис. 10.5 направлении силовых линий поля это взаимодействие приведет, очевидно, к некоторому уменьшению осевой составляющей скорости $\boldsymbol{v}_z$ электрона в первой половине поля катушки и, наоборот, к увеличению во второй половине. При этом сила $\boldsymbol{F}_r$, отклоняющая электрон к оси, растет с приближением его к средней плоскости поля, так как растет величина $\boldsymbol{B}_z$. Во второй половине поля $\boldsymbol{B}_z$ уменьшается, радиальное ускорение тоже уменьшается до тех пор, пока электрон не покинет поле и не пойдет вновь по прямой. При этом ясно, что траектория электрона не лежит при движении в области поля в одной плоскости, как это показано на рис. 10.5, а представляет собой трехмерную кривую.

Изменение направления тока в катушке, создающей магнитное поле, а, следовательно, и изменение направления вектора индукции магнитного поля на обратное, приводит к появлению силы $\boldsymbol{F}_r$,

направленной к оси $\boldsymbol{r}$. При этом направление вращения электрона вокруг оси изменяется – он закручивается в противоположном направлении.

Таким образом, при взаимодействии электрона с аксиально-симметричным магнитным полем обязательно возникает «фокусирующая сила», направленная к оси симметрии поля. Траектория же электрона искривляется и принципиально не может быть плоской, а является трехмерной кривой.

Теперь, представив приближенно механизм взаимодействия электрона с полем, перейдем к нахождению аналитического выражения для траектории параксиального электрона в аксиально-симметричном магнитном поле.

Уравнения движения в цилиндрической системе координат получаются, если принять в них напряженность электрического поля $\boldsymbol{E}$ и (в силу аксиальной симметрии поля) азимутальную составляющую магнитной индукции равными нулю, т.е. $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}_r + \boldsymbol{B}_z$, с учетом сказанного, уравнения движения имеют вид:

$$\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = \frac{e}{m} r \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} \boldsymbol{B}_r , \tag{10.20}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}t^2} - r\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\right)^2 = -\frac{e}{m} r \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} \boldsymbol{B}_z , \tag{10.21}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(r^2 \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\right) = -\frac{e}{m}\left(\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{B}_r - \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{B}_z\right). \tag{10.22}$$

Следовательно, характер движения зависит от величины осевой $\boldsymbol{B}_z$ и радиальной $\boldsymbol{B}_r$ составляющих индукции магнитного поля и величины $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}t$ угловой скорости закручивания электронов вокруг оси Z.

При выполнении параксиального движения заряженной частицы величины $\boldsymbol{B}_r$ и $\boldsymbol{B}_z$ связаны соотношением

$$\boldsymbol{B}_r = -\frac{r}{2}\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{B}_z}{\mathrm{d}z} . \tag{10.23}$$

Обратимся теперь к движению электронов вдоль оси Z, т.е. к уравнению движения (10.20), которое с учетом $B_r = -0{,}5r\,(\mathrm{d}B_z/\mathrm{d}z)$ и $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}t = eB_z/2m$ приобретает вид

$$\frac{\mathrm{d}^2 z}{\mathrm{d}t^2} = \frac{e}{m} r \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} \boldsymbol{B}_r = -\frac{e^2 \boldsymbol{B}_z}{4m^2} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{B}_z}{\mathrm{d}z} r^2 . \qquad (10.24)$$

Оказывается, что ускорение электронов в направлении оси *Z*пропорционально r^2, что в силу параксиальности траекторий позволяет им пренебречь и считать величину составляющей скорости $\boldsymbol{v}_z$ практически равной полной скорости $\boldsymbol{v}$, т.е. величиной постоянной.

Теперь уравнение движения в радиальном направлении (10.24) с учетом dφ/dt приобретает вид:

$$\frac{\mathrm{d}^2 r}{\mathrm{d}z^2} = -\frac{eB_z^2}{8mU} r . \qquad (10.25)$$

Видно, что и в случае аксиально-симметричного магнитного поля сила, действующая на параксиальные электроны в радиальном направлении, пропорциональна r, т.е. их удалению от оси Z, что и предполагает возможность получения электронного изображения.

Полученное выражение представляет собой уравнение траекторий параксиальных пучков электронов в аксиально-симметричном магнитном поле. По своему значению оно аналогично выражению для траекторий электронов в аксиально-симметричном электрическом поле и является *основным уравнением электронной оптики* магнитных полей.

При этом следует помнить, что траектории электронов в магнитном поле закручиваются вокруг оси Z, т.е. траектории являются пространственными кривыми (а не плоскими).

Следовательно, для их полного определения необходимо, кроме решения уравнения (10.25), еще и знание угла поворота траекторий заряженной частицы

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}z} = \sqrt{\frac{e}{8mU}} \boldsymbol{B}_\mathrm{z} . \qquad (10.26)$$

При этом полный угол поворота равен:

$$\varphi = \sqrt{\frac{e}{8mU}} \int_a^b \boldsymbol{B}_\mathrm{z} \mathrm{d}z . \qquad (10.27)$$

Подобно выражению (10.5) полученное уравнение траектории позволяет даже без его интегрирования сделать ряд важных выводов.

1. Как и в случае аксиально-симметричного электрического поля, траектории, в принципе, можно рассчитать, если известно лишь распределение магнитной индукции вдоль оси симметрии поля.

2. В уравнение входят как заряд, так и масса частицы. Следовательно, в отличие от движения в электрическом поле в магнитном поле частицы с различным отношением величин заряда и массы двигаются по различным траекториям.

3. Выражение (10.25), как и (10.24), является линейным и однородным уравнением второго порядка относительно r. Следовательно, любое аксиально-симметричное магнитное поле является электронной линзой и способно создать электронное изображение.

Следует только подчеркнуть, что в отличие от электростатических линз магнитные линзы осуществляют поворот изображения на некоторый угол φ.

Взаимосвязь между световой и электронной оптикой. Между закономерностями движения заряженных частиц в постоянных электрических и магнитных полях и законами распространения световых лучей в оптических средах имеется весьма глубокая аналогия. В основе геометрической оптики лежат следующие три положения.

1. Луч света распространяется прямолинейно в среде с постоянным показателем преломления.

2. Если световой луч падает на границу двух сред с показателями преломления η_1 и η_2 (рис.10.6), то их отношение равно отношению синуса угла преломления β к синусу угла падения α.

3. Угол падения луча на границе двух сред равен углу отражения от этой границы.

Так как в оптике показатель преломления характеризуется отношением скорости света в вакууме к скорости света в данной среде $\boldsymbol{v}_c$, закон преломления имеет вид:

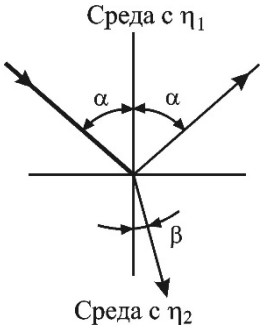


Рис.10.6. Преломление светового луча на границе двух сред

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\sin\beta}{\sin\alpha} = \frac{\upsilon_{c1}}{\upsilon_{c2}}, \qquad (10.28)$$

где η_1, η_2 и υ_{c1}, υ_{c2} – показатели преломления и скорости света в первой и второй средах.

Эти положения вытекают из принципа наименьшего времени действия (*принципа Ферма*): луч света при распространении от точки A к точке B из всех возможных траекторий пойдет по той, время прохождения вдоль которой является экстремальным (как правило, минимальным). Принцип наименьшего времени действия представляют в виде

$$\int_A^B \mathrm{d}t = \mathrm{extr}\,. \qquad (10.29)$$

Учитывая, что $\mathrm{d}t = \mathrm{d}l_1/\upsilon_c$, где l_1 – путь, пройденный лучом света за время $\mathrm{d}t$ со скоростью υ_c и $\eta\upsilon_c = c$, получаем

$$\int_A^B \mathrm{d}t = \frac{1}{c}\int_A^B \frac{c}{\upsilon_c}\mathrm{d}l = \frac{1}{c}\int_A^B n\mathrm{d}l = \mathrm{extr}\,. \qquad (10.30)$$

Таким образом, из выражения (10.30) следует, что траектория светового луча должна быть минимальной. Из механики известен принцип наименьшего действия: материальная частица, движущаяся между некоторыми точками A и B в потенциальном поле, выбирает такую траектории (из всех возможных траекторий), вдоль которой действие минимально:

$$\int_A^B \frac{m\upsilon^2}{2}\mathrm{d}t = \mathrm{extr}\,. \qquad (10.31)$$

Полагая $\mathrm{d}t = \mathrm{d}l/\upsilon$ и $\eta = \upsilon/c$, где υ/c называют электронно-оптическим *показателем преломления* η.

Тогда принцип наименьшего действия имеет вид

$$mc\int_A^B \frac{\upsilon}{c}\mathrm{d}l = mc\int_A^B \eta\mathrm{d}l = \mathrm{extr}\,. \qquad (10.32)$$

Скорость заряженной частицы, прошедшей разность потенциала U, выражается как

$$\upsilon = \sqrt{\frac{2ze}{m}U}, \tag{10.33}$$

а величина ηимеет вид:

$$\eta = \sqrt{\frac{2ze}{m}}\sqrt{\frac{U}{c}}\,. \tag{10.34}$$

Поскольку при движении заряженной частицы важно отношение показателей преломления, то считают, что в электрическом поле показатель преломления пропорционален $\sqrt{U}$. Его часто называют *электронно-оптическим показателем преломления* электрического поля.

Из принципа наименьшего действия вытекают закономерности, полностью аналогичные сформулированным выше трем основным положениям геометрической световой оптики, т.е. в пространстве с постоянным электронно-оптическим показателем преломления (с постоянным потенциалом) заряженная частица проходит расстояние между двумя точками по кратчайшему пути – по прямой. В случае отражения частицы от некоторой эквипотенциальной поверхности угол отражения равен углу падения. В случае же перехода частицы из среды с одним электронно-оптическим показателем преломления в среду с другим показателем преломления изменения направления движения и величины скорости частицы определяются законом преломления.

На основе понятий электронно-оптических и ионнооптических систем следует вывод о том, что среда, имеющая постоянный показатель преломления $\eta \sim \sqrt{U}$, является изотропной средой.

При наличии электрического и магнитного полей электронно-оптический показатель преломления имеет вид

$$\eta = \sqrt{U} - \sqrt{\frac{\chi e}{2m}}\,\boldsymbol{A}\boldsymbol{s}\,, \tag{10.35}$$

где $\boldsymbol{A}$ – векторный потенциал магнитного поля, $\boldsymbol{s}$ – единичный вектор, направленный по касательной к траектории заряженной частицы.

Следовательно, по отношению к пучкам заряженных частиц магнитное поле представляет собой анизотропную среду, в которой величина показателя преломления зависит не только от координаты частицы, но и от направления ее движения.

Основные различия между световой и электронной оптикой. Между законами движения электронных пучков в электрических и магнитных полях и законами распространения световых пучков в оптических средах существует весьма далеко идущая аналогия, но полного совпадения все же нет. Имеются следующие существенные различия, которые следует иметь в виду и в ряде случаев учитывать, т.е.:

- в световом пучке отдельные лучи независимы, в то время как отдельные заряженные частицы (электроны), образующие пучок, всегда взаимодействуют между собой;
- показатель преломления среды в световой оптике часто изменяется скачком на границе линзы, призмы или другого устройства, а в электронной (ионной) оптике показатель преломления изменяется плавно;
- диапазон изменений показателя преломления в световой оптике составляет величину порядка единицы, а в электронной оптике изменяется в бóльших пределах (почти безгранично);
- в световой оптике форма преломляющих поверхностей произвольна, а в электронной оптике форма преломляющих поверхностей определяется эквипотенциалями напряженности электрического или магнитного полей и не может быть произвольной.

Влияние пространственного заряда на размер пучка. Рассмотрим аксиально-симметричный сплошной пучок с током I, вышедший из «пушки» в точке $z = 0$ с начальным радиусом $r(0) = r_0$ (рис. 10.7), сходящийся под некоторым углом γ и находящийся в пространстве с постоянным потенциалом U.

Введем в безразмерных переменных следующие параметры:

$$R = \frac{r}{r_0}, \qquad L = \text{const} \cdot \frac{I^{0,5}}{U^{0,75}} \cdot \frac{z}{r_0}. \tag{10.36}$$

Уравнение, описывающее изменение размера пучка, примет вид:

$$\frac{1}{2R} = \ln R + \left(\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}L}\right)^2. \qquad (10.37)$$

Следовательно, аксиально-симметричный пучок заряженных частиц нельзя сфокусировать в точку, так как радиальная сила кулоновского взаимодействия (расталкивания) неограниченно возрастает при $r \Rightarrow 0$.

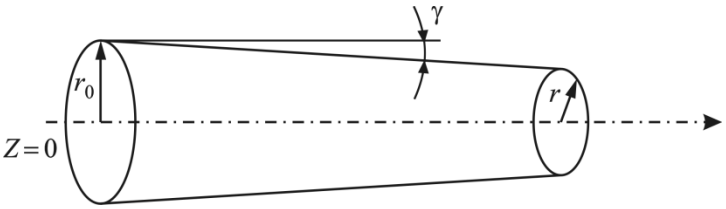


Рис.10.7. Влияние пространственного заряда на размер пучка заряженных частиц

Вместе с тем пучок сходится до размера $r_к$ – так называемого *кроссовера* в плоскости на расстоянии $z_к$. Величина радиуса кроссовера равна:

$$r_к = r_0 \exp\left(-\frac{\mathrm{tg}^2\gamma}{\mathrm{const}\cdot P}\right), \qquad (10.38)$$

где $P = I \cdot U^{-3/2}$ – *первеанс*, а плоскость положения кроссовера:

$$z_к = 6,2\cdot 10^{-3}\frac{r_0}{P^{0,5}}. \qquad (10.39)$$

На рис. 10.8. представлено распределение плотности заряженных частиц в аксиально-симметричном пучке.

Характер кривых, описывающих контур аксиально-симметричного пучка и полученных в результате расчета для различных начальных условий, позволяет сделать вывод: пучок сжимается сильнее с ростом начального угла схождения γ и с уменьшением величины первеанса.

В связи с различной скоростью заряженных частиц в пучке и из-за наличия поперечного электрического поля, создаваемого пространственным зарядом, потенциал на оси пучка меньше по-

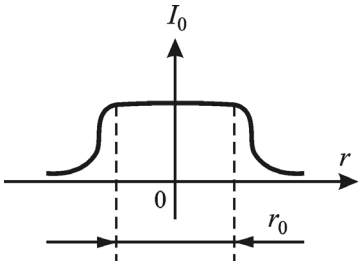


Рис. 10.8. Распределение плотности пучка заряженных частиц по сечению

тенциала на его границе, и крайние частицы имеют наибольшие радиальные скорости. При этом перепад потенциала между границей и осью пучка оценивается как $\Delta U/U = 0{,}0152 \cdot P$ и обычно не превышает 1,5–2 %.

10.1.2. Источники электронов и ионов

В электронно-лучевых приборах, как правило, необходимо получать узкий, остро сфокусированный электронный пучок. Для этого в них применяется устройство, называемое *электронной пушкой* (иногда его называют электронным прожектором или источником электронов). В этой связи электронные пушки должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- создавать на приемнике (экране) электронный пучок с наименьшим поперечным сечением (обычно круглой формы);
- обеспечивать необходимую (часто достаточно большую) плотность тока пучка в плоскости приемника (экрана);
- величина тока в пучке удобно и плавно регулировать в необходимых пределах при различных величинах ускоряющих напряжений.

Двухэлектродная электронная пушка. На рис. 10.9 представлены типичные схемы источников электронов (электронных пушек), имеющих два электрода (так называемый диод), т.е. катод, эмитирующий электроны, и анод, ускоряющий электроны до заданных энергий и одновременно фокусирующий их в определенном направлении. Конструктивно анод выполнен в виде диска с отверстием или в виде тора. В первом случае пучок получается сходящимся, во втором случае пучок становится расходящимся. При соответствующем соотношении между размерами тора и рас-

стоянием между анодом и катодом получают расходящийся пучок электронов, траектории которых представляют собой прямые линии.

В зависимости от типа катода пушки могут быть термоэмиссионными или автоэмиссионными. У *термоэмиссионных катодов* эмиссия электронов идет за счет разогрева материала катода, как правило, изготовленного из W.

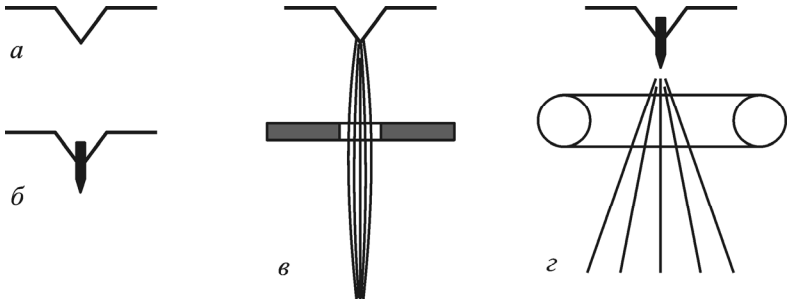


Рис.10.9. Типы катодов и электронных пушек:
а – V-образный термоэмиссионный катод; *б* – точечный термоэмиссионный катод;*в* – диодная электронная пушка с термоэмиссионным катодом; *г* – диодная пушка с автоэмиссионным точечным катодом

Форма термокатода может быть V-образной или точечной (на V-образную спиральку приварен кусок проволоки, утоненный с одной стороны так, что эмиссия идет с очень маленькой площадки менее 1–10 мкм). У *автоэмиссионных катодов* эмиссия электронов осуществляется за счет туннелирования электронов на границе проводника в сильном электрическом поле (напряженностью $E = 10^7 – 10^8$ В/см), при этом катод является «холодным» или «подогретым». Срок службы таких катодов существенно зависит от вакуумных условий и находится в пределах 20–60 ч для термоэмиссионных и 100–300 ч для автоэмиссионных.

В настоящее время также используются катоды на основе гексаборида лантана – LaB_6, которые имеют улучшенные характеристики. В табл. 10.1 представлены основные типичные характеристики пушек с различными катодами.

В реальных катодах направление выхода электронов подчиняется синусоидальному закону, а их скорости имеют различные значе-

ния. Характеристикой расширения пучка Δr за счет начальных скоростей является соотношение:

$$\Delta r = 3d\sqrt{\frac{U_т}{U_0}}, \qquad (10.40)$$

где $U_т$ – потенциал ускорения, численно равный средней тепловой скорости электронов, $\upsilon_т = (2eU_т/M_e)^{0,5}$, U_0 – разность потенциалов на аноде и катоде.

Таблица 10.1

Характеристики электронных пушек

Тип катода	Диаметр эмитирующей поверхности, мкм	Яркость, А/(см^2·ср)	Разброс по энергии электронов, эВ	Ток эмиссии, мкА	Срок службы	Температура катода, К	Требуемый вакуум, Па
W-катод	15–30	$5\cdot10^5$	0,5–2,5	100	50 час	2800	10^{-5}
Точечный термокатод	1–5	$2\cdot10^6$	2	10	< 100 час	2800	10^{-5}
Атоэлектронный катод	0,005–0,010	10^7–10^8	0,3	50–100	> 10^3 час	< 300	10^{-8}–10^{-9}
Атоэлектронный катод с одогревом	0,005–0,010	10^7–10^9	< 1,0	50–100	500 час	1800	10^{-8}–10^{-9}
LaB_6	5–10	$1\cdot10^6$	1,0	50	500 час	1900	10^{-6}

Величина $U_т$ обычно составляет десятые доли электрон-вольт и растет с температурой катода. Энергия электронов в двухэлектродной пушке определяется в основном разностью потенциалов между анодом и катодом $E = e(U_а – U_к)$, а максимальный ток пучка температурой катода.

На рис. 10.10 представлены зависимости тока пучка электронов для различной температуры W-катода и разности потенциалов между анодом и катодом. Эти зависимости называются *вольт-амперной характеристикой* электронной пушки. Как видно из рис. 10.10, при разности потенциалов выше 300–350 В ток катода растет линейно и выходит на участок насыщения, величина которого зависит от температуры катода. При достаточно большой тем-

пературе катода ($T > 1000$ °С) начинает сказываться эффект терморазогрева катода за счет эмиссии электронов.

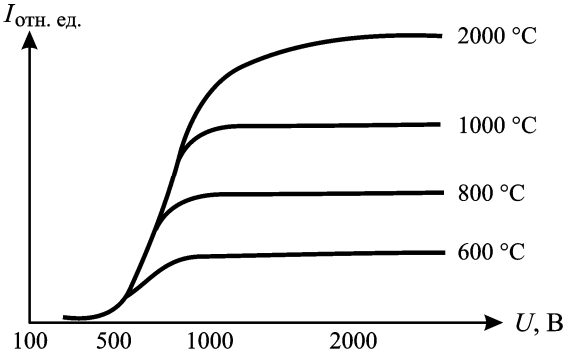


Рис.10.10. Зависимость тока электронов от температуры катода

Основным недостатком подобных источников электронов является сильная зависимость выхода электронов из катода от ускоряющего напряжения и относительно большая площадь эмиссии электронов, что снижает яркость источника, *моноэнергетичность* пучка и приводит к дополнительному разогреву эмитирующей части катода, т.е. выходу его из строя. Поэтому применение подобных диодных схем в качестве источников электронов весьма ограничено в электронных проекторах для изучения эмиссионных свойств материалов.

Трехэлектродная электронная пушка. Более совершенной конструкцией источника электронов является трехэлектродная электронная пушка – триод, представленная на рис. 10.11. Применение управляющего электрода *5* позволяет регулировать эмиссию электронов при постоянной температуре катода за счет изменения на этом электроде отрицательного напряжения 100–1000 В (относительно катода).

Подобные источники электронов являются неотъемлемой и важнейшей частью электронно-оптических систем большинства электронно-лучевых приборов и в зависимости от назначений приборов носят названия: иммерсионный объектив, катодная линза. Оптическую силу такой линзы регулируют, изменяя соотношения потенциалов на электродах. При этом оптическая сила растет с увеличением отношения анодного напряжения к абсолютной вели-

чине напряжения на управляющем электроде и уменьшением расстояния между этими электродами.

Энергия, получаемая электронами в такой пушке, определяется разностью потенциалов на катоде–аноде и равна $E = e(U_a - U_к)$. Максимальная мощность, достигаемая в трехэлектродных эмиссионных системах, составляет величины 0,1–5 кВт, при ускоряющем напряжении 3–10 МэВ.

Максимальная плотность тока эмиссии электронов определяется выражением $j_a = 2{,}33 \cdot 10^{-6} \cdot U_a^{3/2}/r_a^2$ [А/см^2] и существенно зависит от формы катодов. В настоящее время нашли распространение катоды из W и Ta в виде V-образной, спиральной формы или в виде таблетки. Срок службы таких катодов около 50–100 ч.

В электронных микроскопах, как правило, необходимо сформировать тонкий пучок электронов, движущихся почти с одинаковыми скоростями вдоль одной оси. Более подходящими для этого являются остроконечные или точечные катоды (см. рис. 10.9), которые эмитируют электроны из узкой области до 0,1–0,03 мм.

Увеличения яркости катодов добиваются применением материалов с пониженной работой выхода электронов, например, гексаборидлантана (LaB_6), для которого при T = 1400 °С плотность тока составляет 200 А/см^2 (работоспособность катода возможна при давлении остаточных газов не выше 10^{-2} Па). Для оценки максимальной величины плотности тока эмиссии используют выражение Ричардсона–Дэшмана:

$$j = AT^2 \exp(-e\varphi/kT), \qquad (10.41)$$

где A – постоянная (A = 120 А/см^2 К^2), T – температура катода, $e\varphi$ – работа выхода электронов из материала катода (W – 4,6; Ta – 4,1; Mo – 4,16 эВ), k – постоянная Больцмана.

Для получения больших токов и значительного увеличения срока службы разработан вольфрамобариевый катод (L-катод), конструкция которого представлена на рис. 10.12. Снижение работы выхода электронов связано с наличием на поверхности вольфрамовой таблетки тонкой пленки Ba (работа выхода понижается с 4 до 2–2,3 эВ).

При температуре работы катода в интервале T = 1300–1500 К идет испарение бариевого покрытия, которое компенсируется по-

ступлением Ba к поверхности пористого вольфрама из объема с активным веществом ($BaCO_3$). За счет разложения материала таблетки по схеме $BaCO_3 \Rightarrow BaO + CO_2$, образуется оксид бария, который взаимодействует с вольфрамом по обратимой реакции $6BaO + W \leftrightarrow Ba_3WO_6 + 3Ba$ и обеспечивает устойчивое присутствие пленки Ba на поверхности W. Плотность тока эмиссии электронов L-катода достигает величин $j = 2–5$ А/см^2, ресурс работы катода составляет более 5000 ч при давлении остаточных газов не выше 10^{-4} Па.

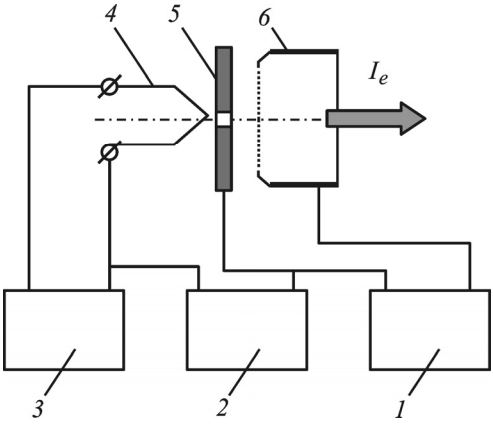


Рис. 10.11. Трехэлектродный источник электронов:
1 – источник высокого напряжения для извлечения и ускорения электронов в пучке; *2* – источник напряжения для управления током эмиссии электронов; *3* – источник питания для нагрева катода; *4* – термокатод; *5* – электрод для управления током эмиссии электронов; *6* – извлекающий электрод (экстрактор)

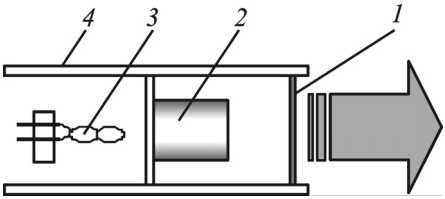


Рис. 10.12. Схема металлопористого вольфрамобариевого катода:
1 – пористый W; *2* – активное вещество ($BaCO_3$); *3* – нагреватель; *4* – корпус (Mo)

Четырехэлектродная пушка. Для подавления влияния ускоряющего напряжения на ток пучка применяется четырехэлектродная электронная пушка – тетрод или тетродный иммерсионный объектив (рис. 10.13).

На рис. 10.13,*а* представлена схема электронной пушки с электростатической фокусировкой, у которой между управляющим электродом (*УЭ*) и анодом (A_1) установлен дополнительный анод (A_2), благодаря которому экранируется электрическое поле, созда-

ваемое (A_1), и осуществляется дополнительное фокусирующее действие на пучок. При этом уменьшается сечение пучка и *апертурный* угол – θ (угол схождения пучка)

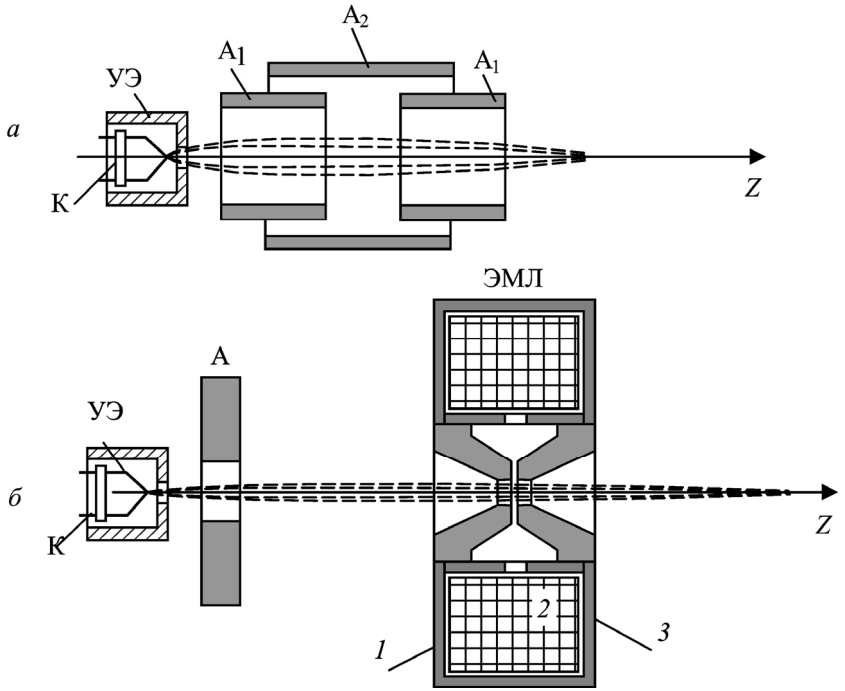


Рис.10.13. Схема четырехэлектродной электронной пушки с электростатическим полем (*а*) и с магнитной линзой (*б*):
К – катод; *УЭ* – управляющий электрод; A_1 – первый анод; A_2 – второй анод; *ЭМЛ* – электромагнитная линза; (*1* – магнитопровод, *2* – обмотка, *3* – сердечник)

Тетродная пушка может быть образована на основе электростатической триодной системы и дополнительной магнитной линзы. Такой наиболее простой вариант пушки с магнитной фокусировкой схематически представлен на рис. 10.13,*б*.

Следует отметить, что благодаря сравнительно большим размерам магнитных линз искажения меньше, чем у электростатических линз, в результате чего пушки с магнитной фокусировкой хорошо фокусируют довольно широкие электронные пучки и пучки с повышенной плотностью тока.

Апертурный угол пучка электронов – θуменьшают путем введения еще одной магнитной линзы.

Трехэлектродная пушка с двумя магнитными линзами. В устройствах, где необходимо получить очень узкий пучок заряженных частиц диаметром менее одного мкм с небольшим углом схождения (менее одного градуса), вводят вторую магнитную линзу (рис. 10.14)

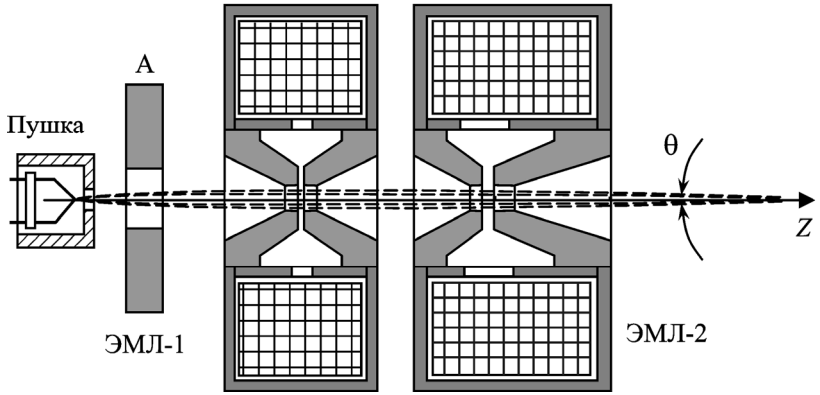


Рис. 10.14. Комбинированная схема тетродной электронной пушки с двумя магнитными линзами

Комбинация из источника электронов (используется трехэлектродная электростатическая пушка) и двух магнитных линз называется *осветителем*, по аналогии с классической оптикой. Достоинство подобной схемы – сочетание высокой яркости с возможностью получения аксиально-симметричного параксиального пучка з.ч. Такие источники находят применение в электронных микроскопах и других прецизионных электронно-лучевых приборах.

Электронная пушка с автоэмиссионным катодом. На рис. 10.15 представлена схема пушки с автоэмиссионным катодом, состоящей из катода и двух анодов. Первый анод A_1 необходим для получения и формирования пучка электронов за счет электрического поля между K и A_1 напряженностью $E = (1-10) \cdot 10^6$ В/см, а второй анод обеспечивает необходимую энергию электронов, так как $U_{A2} > U_{A1}$, например, $U_{A1} = 3$ кВ, а $U_{A2} = 10-20$ кВ.

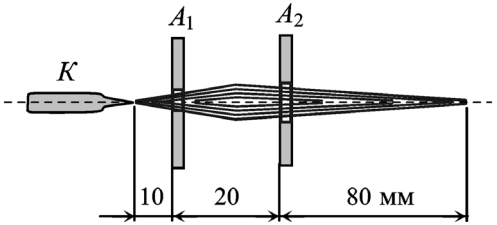


Рис.10.15. Схема конструкции электронной пушки с автоэмиссионным катодом K и двумя анодами A_1, A_2

В результате численных расчетов и моделирования в электролитических ваннах получено оптимальное соотношение между положением анодов относительно катода и распределение на них потенциалов. Электронные пушки с автоэмиссионным катодом обладают высокой яркостью благодаря малой площади эмиссии (диаметр полусферы менее 0,1 мкм), однако полный ток пучка в них не превышает нескольких десятков мкА. Время работы автоэмиссионного катода составляет 300–500 ч, и ресурс определяется в основном изменением геометрии острия, т.е. в процессе работы увеличивается радиус полусферы и, как следствие, снижается напряженность электрического поля вблизи острия, уменьшается ток автоэмиссии. Разрушение острия катода, в первую очередь, связано с химической коррозией вследствие адсорбции химически активных остаточных газов на поверхности катода. В настоящее время пушки с автоэлектронной эмиссией, несмотря на их высокую яркость, находят применение только в тех приборах, где получение сверхвысокого вакуума определяется другими требованиями, т.е. физикой изучаемых процессов, получением физически чистой поверхности и т.п.

В ряде случаев применяется компромиссное техническое решение, заключающееся в том, что автоэмиссионный катод подогревают. В этом случае к автоэмиссии добавляется термоэмиссия, и плотность тока может достигать больших величин. Для W-катода с подогревом получено выражение:

$$j = 6,2 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{E}{\varphi} \cdot \exp\left(-6,9 \cdot 10^{7} \frac{\varphi^{3/2}}{E} \right). \qquad (10.42)$$

Источник ионов с термоионизацией. На рис. 10.16 представлен источник ионов, в котором ионизация рабочего газа идет на поверхности раскаленного вольфрамового анода *3*. Рабочий газ по-

ступает в камеру, откуда по порам проникает в зону действия ускоряющего поля, формируемого электродом *2*.

При движении атомов газа в пористом вольфрамовом аноде (размер пор 1–2 мкм) значительная часть атомов ионизируется, и у поверхности катода более 90 % атомов (например, водорода) представляют собой ионы с небольшой энергией. Ток ионов пропорционален температуре в степени 3/2 (как и для источников электронов с термокатодом).

Типичные токи ионов находятся в интервале значений 1–100 мА, пучок имеет небольшой разброс ионов по энергии (~1 эВ). Применение источников подобного типа целесообразно в установках, ускоряющих ионы легких газов, так как они оказывают небольшую нагрузку на вакуумную систему. Однако необходимость подогрева катода и обязательного теплоотвода от источника ионов ограничивает их применение в высоковольтных ускорителях (полная энергия ионов не более 300 кэВ).

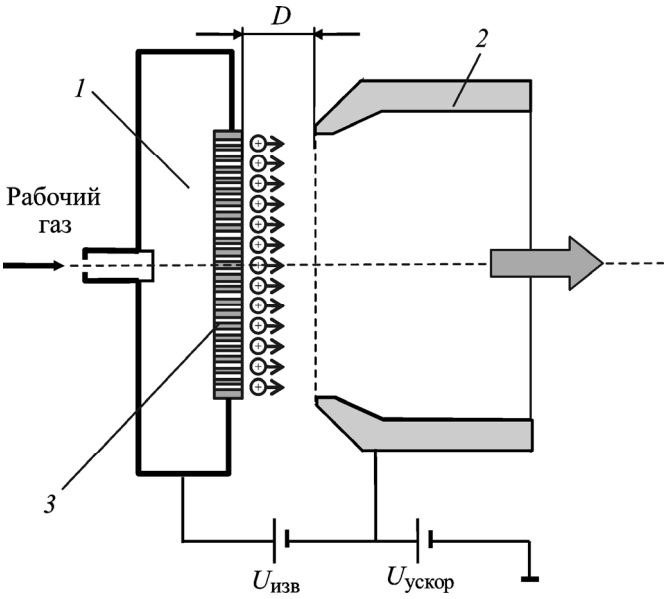


Рис. 10.16. Источник ионов с термоионизацией рабочего газа:
1 – камера с повышенным давлением рабочего газа; *2* – ускоряющий электрод; *3* – анод

Источник ионов с ионизацией рабочего газа электронным ударом. На рис. 10.17 представлен плазменный источник ионов, который находит применение в циклотронах для получения как ионов, так и электронов.

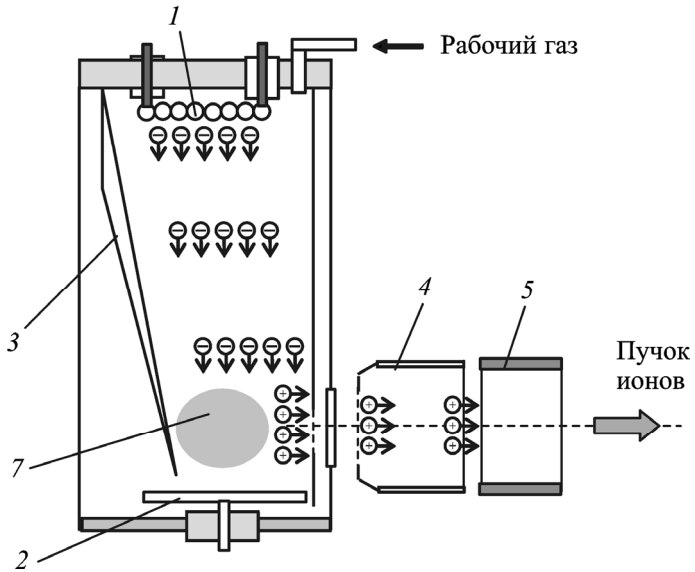


Рис. 10.17. Источник ионов с ионизацией рабочего газа электронным ударом

Источник состоит из немагнитного корпуса, термокатода *1*, анода *2*, экрана *3*, извлекающего электрода *4* и цилиндрического электрода *5*, который вместе с *4* образует иммерсионную электростатическую линзу. Применение фокусирующей линзы объясняется необходимостью компенсации рассеивающего действия электромагнитного поля циклотрона. Источник работает следующим образом. Дуговой разряд образуется в области *7* под действием потока электронов, эмитируемых термокатодом *1*. Рабочий газ поступает в область катода и ионизируется при движении атомов к выходному отверстию под действием потока ускоренных электронов. Максимальная концентрация ионизованных атомов рабочего газа находится в зоне извлечения ионов. Газовый разряд стабилизируется магнитным полем (в данном случае полем циклотрона). Типичный ток пучка ионов 1–2 А при напряжении разряда 100–300 В и уско-

ряющем напряжении несколько десятков кВ. В режиме получения пучка электронов на ускоряющем электроде необходимо изменить знак заряда. Тогда при всех остальных одинаковых условиях поток электронов доходит до 100–500 мА.

Источник ионов с газовым разрядом в однородном магнитном поле (разряд Пеннинга). В ионном источнике с разрядом Пеннинга плазма создается осцилляцией электронов в продольном магнитном поле (рис. 10.18). Анод *2* имеет обычно форму плоского кольца или полого цилиндра, по обеим сторонам которого на некотором расстоянии расположены два катода, имеющие в простейшем случае форму плоских дисков. В одном из катодов имеется отверстие *5*. Магнитное поле создается постоянным магнитом *3* и ориентировано вдоль оси системы. При определенной разности потенциалов между анодом и катодами возникает газовый разряд.

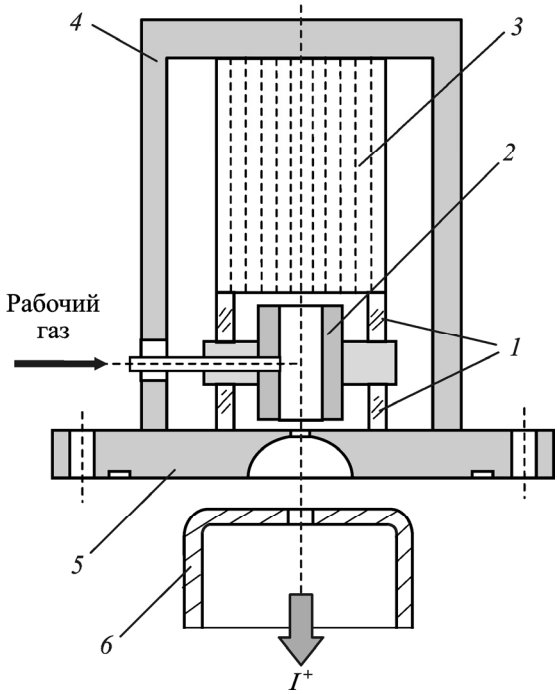


Рис. 10.18. Источник ионов с разрядом в однородном магнитном поле:
1 – изоляционное кольцо; *2* – цилиндрический анод; *3* – магнит;
4 – магнитопровод; *5* – фланец-катод; *6* – извлекающий электрод

Благодаря кольцевой форме анода, а также указанной ориентации магнитного поля большая часть электронов, двигаясь по спирали в направлении анода (например, от катода, расположенного сверху), пролетает мимо анода и попадает в нижнюю область. Здесь электроны тормозятся и начинают двигаться в обратном направлении, т.е. совершать колебания относительно анода. Таким образом, прежде чем попасть на анод, электроны многократно пролетают пространство между катодами, ионизируя при этом газ, находящийся в объеме. Образовавшиеся ионы движутся по направлению к катодам, через центральное отверстие одного из них (в данном случае нижнего) вытягиваются электродом и попадают в пространство фокусировки и предварительного ускорения. Напряжение горения разряда зависит от материала катодов.

Катоды, выполненные из алюминия, магния, бериллия, железа, позволяют снизить напряжение зажигания разряда до 350–500 В. Характерные размеры электродной системы: диаметр отверстия в аноде 20–30 мм, расстояние между катодами 25 мм, диаметр отверстия в катоде 1–2 мм.

Индукция магнитного поля составляет величину около 0,1–0,5 Тл. Такие источники работают в непрерывном и импульсном режимах. В них анодное напряжение не превышает 2–3 кВ, расход газа 20–50 $см^3$/ч, ток пучка 1–10 мА в непрерывном и 10–300 мА в импульсном режимах. С помощью такого источника получают содержание частиц, например, протонов 60–90 %. Основным недостатком источника Пеннинга является большой разброс ионов по энергии, достигающий 100 эВ и более. Однако эти источники надежны в работе, просты в эксплуатации и находят применение, как в линейных, так и в циклических ускорителях.

Источник типа дуоплазмотрона. К числу наиболее совершенных ионных источников относится *дуоплазмотрон* (рис. 10.19), в котором для получения ионов используют дуговой разряд с накаленным катодом при наличии магнитного поля.

Плотность плазмы дуаплазмотрона увеличивается путем последовательного сжатия потока электронов в электрическом и магнитном полях. Промежуточный электрод конической формы с отверстием малого диаметра и анод выполнены из чистого железа. Анод имеет вольфрамовую центральную вставку с отверстием. Промежуточный электрод ианод играют роль магнитопровода. В зазоре

между ними возникает сильное неоднородное магнитное поле. В таком источнике анод имеет нулевой потенциал. На катод подают напряжение (–100 В), напряжение на промежуточном электроде (–50 В). Вытягивающее напряжение – (5–60) кВ. Под действием приложенной разности потенциалов между накаленным катодом и промежуточным электродом возникает дуговой разряд низкого давления. В сужении промежуточного электрода происходит сжатие разряда и существенно возрастает концентрация заряженных частиц. В зазоре между промежуточным электродом и анодом электроны двигаются в сильно неоднородном магнитное поле. В результате происходит вторичное сжатие разряда, и концентрация ионов увеличивается до 10^{12}–10^{14} ион/см^3. При такой плотности плазма приобретает положительный потенциал относительно анода. Это приводит к тому, что часть электронов возвращается обратно в плазму.

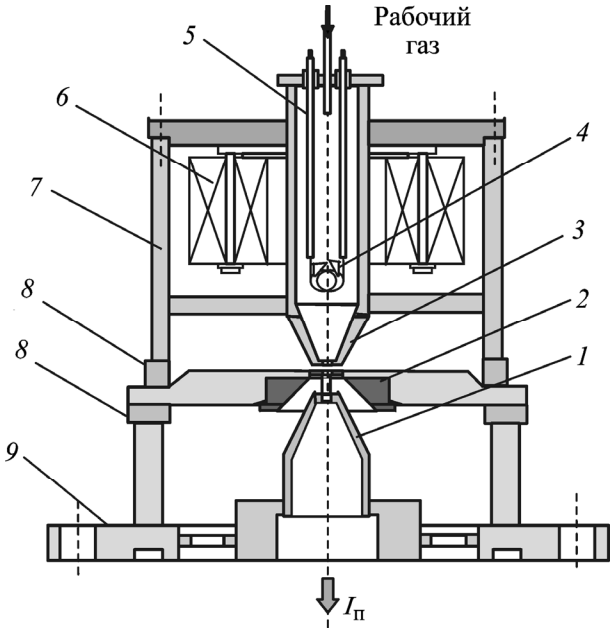


Рис. 10.19. Схема источника ионов типа дуоплазмотрона:
1 – извлекающий электрод; *2* – анод с термостойкой вставкой; *3* – промежуточный электрод; *4* – термокатод; *5* – держатель катода; *6* – катушки электромагнита; *7* – магнитопровод; *8* – изолятор; *9* – фланец установочный

Поток ионов к аноду увеличивается, что в значительной степени определяет эмиссионные характеристики дуоплазмотрона. Отбор ионов из области анодного отверстия обеспечивается с помощью вытягивающего электрода. При оптимальном расположении и правильно выбранном ускоряющем напряжении получается слаборасходящийся ионный пучок, который попадает в систему электростатического доускорения и фокусировки.

Все конструкции дуоплазмотронов имеют высокую газовую экономичность при почти полной ионизации газа, что обеспечивает высокое содержание атомарных ионов. Разброс энергии ионов в пучке не превышает 10 эВ. Ионный ток в импульсном режиме достигает 1 А. Давление рабочего газа находится в интервале величин $p = 3 - 0{,}1$ Па, что оказывает значительную нагрузку на вакуумную систему установки. Поэтому ускорители, где в качестве источника ионов применяется дуоплазмотрон, имеют развитую (дифференциальную) вакуумную систему с использованием различных типов высоковакуумных насосов.

Дуоплазмотрон является также эффективным источником отрицательных ионов. Например, для получения пучка отрицательных ионов водорода отверстие вытягивающего электрода специально смещают относительно канала в анодной вставке.

Высокочастотный источник ионов. В высокочастотном ионном источнике плазма создается высокочастотным безэлектродным разрядом (рис. 10.20). В стеклянную или кварцевую цилиндрическую трубку (диаметр 40–50 мм, высота 120–170 мм) с одного конца впаян металлический ввод – анод. Другим концом трубка приварена к фланцу, с помощью которого источник прикреплен к системе фокусировки и предварительного ускорения. Со стороны фланца в трубку входит электрод – катод *5*, имеющий осевое отверстие диаметром 2–3 мм. Через канал *6* газ входит в разрядную камеру. На кварцевую трубку надета катушка *3*, которая выполняет роль контура индуктивности. С помощью катушки внутри трубки создается высокочастотное электромагнитное поле, которое при достаточной напряженности приводит к возникновению безэлектродного высокочастотного разряда. Разряд поддерживается благодаря ионизационным процессам, протекающим в объеме, а с целью улучшения характеристик разряда дополнительно налагается постоянное магнитное поле.

Плазма высокочастотного разряда заполняет объем трубки. При наличии разности потенциалов на аноде и катоде около катода образуется слой ионов. Размеры слоя зависят от приложенного напряжения, давления рабочего газа и величины электромагнитного поля.

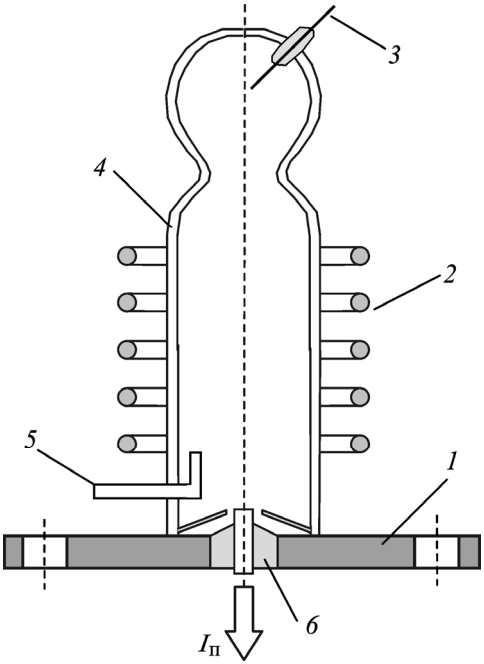


Рис.10.20. Схема высокочастотного источника ионов:
1 – фланец, *2* – витки высокочастотной катушки, *3* – анод, *4* – кварцевая колба, *5* – ввод газа, *6* – катод

При движении из слоя к катоду 6 значительная часть ионов проходит через отверстие в область, где формируется пучок системой электродов электростатического ускорения и фокусировки. Высокочастотные ионные источники имеют следующие типичные параметры: ток ионного пучка в непрерывном режиме до 10 мА, напряжение на вытягивающем электроде 3–5 кВ, частота ВЧ-генераторов 10–15 МГц, потребляемая ВЧ-мощность 150–300 Вт, расход газа 1–100 $см^3$/ч, давление газа в разрядной камере около 1 Па.

Такие источники дают пучок с высоким содержанием атомарных ионов (90 % и более). В конструкциях с экранированием высокочастотного разряда и индуктором в виде плоской спирали Архимеда разброс ионов по энергиям составляет 1–2 эВ. В процессе работы высокочастотного ионного источника необходимо контролировать и поддерживать на заданном уровне большое число параметров и периодически (через 50–100 ч работы) проводить чистку разрядной камеры и электродов.

Источник для получения ионов металлов. Среди источников ионов особое место занимают источники для получения потоков негазообразных химических элементов (металлов и неметаллов). В табл. 10.2 представлены различные способы получения этих элементов в ионизованном состоянии, причем для негазообразных элементов используются способы получения разряда в среде газообразных соединений (хлориды, бромиды, фториды) путем «физического» распыления с последующей ионизацией или в парах расплавленного элемента. Последний способ наиболее распространен для получения ионов тугоплавких химических элементов.

Таблица 10.2

Способы ионизации химических элементов

Образующийся ион	Способ получения	Образующийся ион	Способ получения	Образующийся ион	Способ получения
H^+	1,2	P^+	1,3,5,6	Cu^+	3,5,6
He^+	1,2	S^+	1,3,5,6	Se^+	1,3
C^+	3,5,6	Ar^+	1,2	Kr^+	1,2
N^+	1,2	Ti^+	3,5,6	Zr^+	3,4
O^+	1,2	Cr^+	3	Mo^+	3
Ne^+	1,2	Fe^+	3,5,6	Sn^+	5,6
Al^+	3	Ni^+	3,5,6	Xe^+	1,2
Si^+	3,5,6	Ge^+	3	W^+	5,6

Примечание: 1 – ионизация электронным ударом; 2 – ионизация в ВЧ-разряде; 3 – ионизация газообразных соединений (хлориды, бромиды, фториды); 4 – поверхностная ионизация; 5 – ионное распыление; 6 – испарение из расплава

10.1.3. Ускорение и параметры пучка заряженных частиц

Пучки заряженных частиц с заданной энергией получают путем ускорения в однородном электрическом поле или в переменных электромагнитных полях, как правило, высоких частот (более 1 МГц). Однако в электронно-оптических приборах применяется в основном первый способ, который дает пучки заряженных частиц с небольшим разбросом по энергии и углам «вылета» (или по углу расходимости). При движении частиц в однородном электрическом поле (нерелятивистский случай) приобретаемая кинетическая энергия определяется выражением

$$\Delta E = \chi e \Delta U, \tag{10.43}$$

где ΔU – разность потенциалов на концах участка с напряженностью электрического поля E.

Для однородного электрического поля$E = (\varphi_2 - \varphi_1)/d$, где d – длина участка ускорения. Полная энергия частицы в общем виде состоит из энергии покоя E_0 и энергии движения $E_к$ и определяется выражением $E_п = E_0 + E_к$. Величина E_0задается соотношением Эйнштейна $E_0 = m_0 c^2$, где m_0 – масса покоя заряженной частицы. При движении со скоростями, близкими к скорости света, масса частиц увеличивается как $m = m_0 (1 - \beta^2)^{-0,5}$, $\beta = v/c$. Кинетическая энергия соответственно равна $E_к = E_п - E_0$ или

$$E_к = m_0 c^2 [(1 - \beta^2)^{-1} - 1]. \tag{10.44}$$

При ускорении частицы в однородном электрическом поле до скоростей, близких к скорости света, относительный прирост массы можно определить из соотношения $m/m_0 = 1 + \chi e \Delta U / 300 M_0 c^2$ (для электрона и протона $m/m_0 = 1 + e\Delta U/E_0$, где для электрона $E_0 = 0{,}511$ МэВ, для протона $E_0 = 938$ МэВ). В расчетах часто используют импульс частицы, который для классического случая движения равен $p = mv$, а при больших энергиях $p = \gamma \beta m_0 c$, где γ – релятивистский фактор, равный E/E_0. Полная энергия частицы, ее масса и импульс связаны соотношением

$$E^2 = p^2 c^2 + (m_0 c^2)^2. \tag{10.45}$$

При скоростях, близких к скорости света, согласно законам квантовой физики, длина волны де Бройля для заряженной частицы

уменьшается. Особенно это существенно для электронов. В классическом представлении длина волны частицы λ связана с импульсом p как

$$\mathrm{h} \approx p\lambda = m_0 \upsilon \lambda . \qquad (10.46)$$

При ускорении электронов в однородном электрическом поле, создаваемом разностью потенциалов на электродах U, кинетическая энергия электрона равна

$$E_{\text{к}} = eU = mc^2 - m_0 c^2. \qquad (10.47)$$

С учетом увеличения массы электрона

$$m = m_0 + \frac{eU}{c^2} . \qquad (10.48)$$

Для импульса электрона с учетом релятивистской поправки и соотношения $m_0 c^2 = e\varphi_0$:

$$p = \sqrt{2m_0 eU\left(1 + \frac{U}{2\varphi_0}\right)} , \qquad (10.49)$$

где φ_0 – потенциал покоя вводится по аналогии с массой покоя электрона.

Согласно квантовой механике длина волны электрона равна:

$$\lambda = \frac{\mathrm{h}}{\sqrt{2m_0 E_{\text{к}}}} . \qquad (10.50)$$

Если учесть, что $E_{\text{к}} = 0{,}5 m_0 \upsilon^2$, то соотношение де Бройля для электрона имеет вид

$$\lambda = \frac{\mathrm{h}}{m_0 \upsilon} = \frac{\mathrm{h}}{p_0} \quad \text{или} \quad \lambda \approx \frac{1{,}23}{\sqrt{U}} , \qquad (10.51)$$

где U – измеряется в вольтах (В), λ – в нанометрах (нм).

Длина волны электрона в релятивистском приближении при отсутствии внешних полей определяется как

$$\lambda = \frac{\mathrm{h}}{\sqrt{2m_0 eU\left(1 + \frac{U}{2\varphi_0}\right)}} . \qquad (10.52)$$

Из выражения (10.52) следует, что с увеличением энергии электрона длина волны электрона уменьшается. На рис. 10.21 показана зависимость λ от ускоряющего напряжения U для классического представления и с учетом релятивистского фактора – увеличения массы электрона.

Форма и основные характеристикипучка. Современные технологии формирования пучков заряженных частиц предполагают применение их в сечениях различной формы (рис. 10.22). Пучки цилиндрической формы находят наиболее широкое применение благодаря их осевой симметрии, удовлетворению требованиям аксиальной симметричности и параксильного движения, однако на границе такого пучка наблюдается существенное уменьшение плотности заряженных частиц.

Для получения более равномерной плотности частиц по сечению пучка применяются трубчатые и ленточные (плоские) пучки.

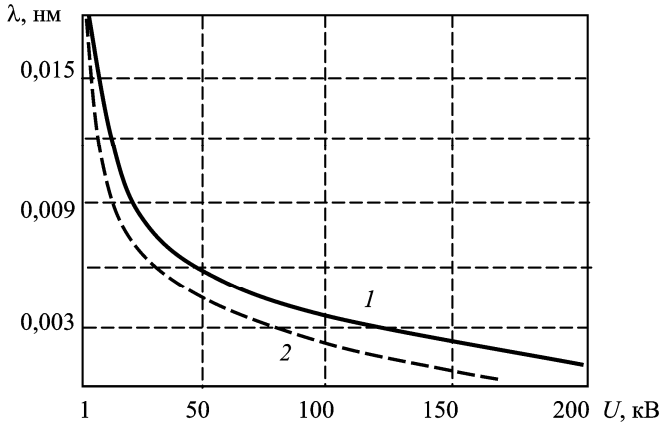


Рис. 10.21. Зависимость длины волны электрона λ от ускоряющего напряжения U: *1* – для классического представления; *2* – с учетом релятивистской поправки

Ленточные пучки преимущественно используются в сильноточных технологических установках, так как позволяют обрабатывать значительные площади большим потоком частиц путем сканирования его в направлении, соответствующем малому размеру. Поскольку в пучке присутствуют частицы только одного знака, то на заряженную частицу внутри пучка действует отталкивающая сила, величина которой характеризуется *объемным зарядом* Q_V.

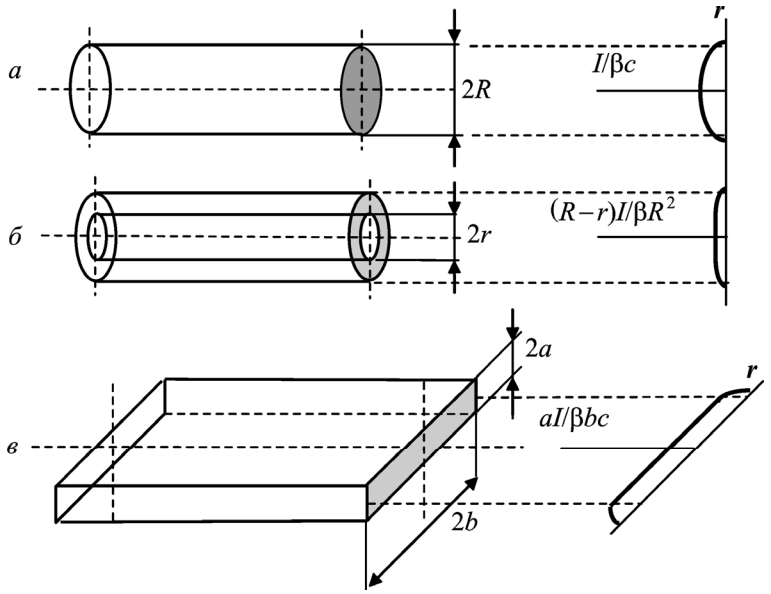


Рис. 10.22. Типичная форма пучков заряженных частиц и распределение в них плотности:
а – цилиндрический пучок; *б* – трубчатый пучок; *в* – плоский (ленточный)

Объемный заряд вместе с радиальной составляющей скорости частицы υ_r обуславливают движение в радиальном направлении, что приводит к увеличению поперечных размеров (уширению) пучка и, следовательно, к снижению его плотности. Плотность пучка зависит также от характеристик источника частиц, систем их ускорения, фокусировки и управления. Конечный размер оптической системы установки, наличие различных диафрагм ограничивают максимальный размер пучка $(a \cdot b)_m$. Если в процессе движения потока частиц от источника к обрабатываемому объекту уширение пучка превысит величину $(a \cdot b)_m$, то часть частиц теряется, т.е. величина тока пучка оказывается меньше ожидаемой. Обычно угол расходимости пучка частиц не должен превышать 0,2–0,5 радиан. Вакуумные условия в канале ускорения и транспортировки частиц также могут оказывать влияние на плотность пучка. Например, при относительно повышенных давлениях расходимость пучка увеличивается из-за столкновений ускоренных частиц с атомами остаточных газов. Однако в интервале давлений p = (1–10) 10^{-3} Па

объемный заряд пучка частиц может быть частично скомпенсирован электрическим полем, созданным ионизованными атомами остаточных газов. Этот эффект зависит также от типа ускоренных частиц, их энергии, степени ионизации, и иногда применяется в установках для дополнительной фокусировки пучка и увеличения его плотности.

Пучки заряженных частиц характеризуются следующими основными параметрами:

- ток пучка, I (А);
- плотность тока пучка, j (А/м^2, частиц/м$^2 \cdot$ с);
- средняя энергия частицы в пучке, (эВ, кэВ, МэВ);
- форма энергетического распределения частиц в пучке;
- отношение величины ширины энергетического распределения (измеренной на его полувысоте) к величине средней энергии частицы в пучке (для моноэнергетических пучков $\sigma = 0{,}1$–3 %, для *полиэнергетических пучков* $\sigma = 10$–40 %);
- объемный заряд пучка частиц, $Q_V = \rho \Delta V$, гдеρ – плотность зарядов в пучке, ΔV – *характерный объем пучка* частиц;
- *яркость пучка* $A = 4I/\pi^2\eta^2$ (I – А, η – радиан·см);
- энергетическая нагрузка (мощность) пучка частиц $Q = I \cdot U$ (Вт), где I – ток пучка, А; U – потенциал ускорения, В (численно равный средней энергии частицы в пучке).

Измерение тока пучка. Одним из главных параметров ускорителя является ток пучка ускоренных частиц. Значения тока для ускорителей, работающих в непрерывном режиме, лежат в пределах 10^{-6}–10^3 А, а для импульсных ускорителей значение тока в импульсе свыше 10^2 А. При измерениях непрерывных токов заряженных частиц в качестве датчика используют устройство, называемое *цилиндром Фарадея* (рис. 10.23).

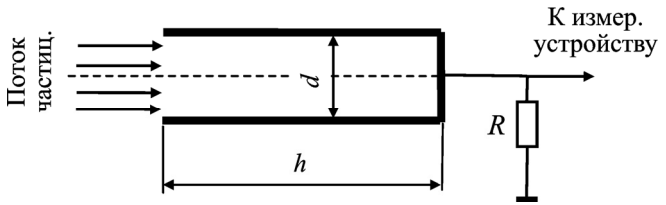


Рис. 10.23. Детектор тока заряженных частиц на основе цилиндра Фарадея

Цилиндр Фарадея представляет собой полый металлический цилиндр, внутрь которого входит поток заряженных частиц. Толщину стенок и дна цилиндра выбирают с учетом незначительного увеличения температуры нагрева цилиндра и полного поглощения в металле ускоренных частиц. Для увеличения точности измерения тока пучка частиц высота цилиндра h выбирается с учетом подавления потока вторичных частиц, которые эмитируются внутренней поверхностью цилиндра при облучении первичным пучком частиц. При $h/d > 3$ (d – внутренний диаметр цилиндра) подавляющее большинство вторичных частиц поглощается стенками внутри цилиндра. Во время измерений тока пучка частиц цилиндр Фарадея заземляют через измерительный резистор R. Заряд, получаемый цилиндром, стекает через резистор, на котором возникает падение напряжения, пропорциональное току пучка (попадающего внутрь цилиндра). Это напряжение подается на регистрирующий прибор. Так как во время измерений с помощью цилиндра Фарадея пучок прерывается, то такой способ можно применять только в процессе наладки прибора, когда добиваются наилучшего прохождения пучка вдоль всего пути ускорения и транспортировки.

Для измерения тока в процессе его прохождения используют датчики, принцип действия которых основан на законе электромагнитной индукции (магнитоиндукционный преобразователь, *пояс Роговского*). Магнитоиндукционный преобразователь представляет собой трансформатор тока (рис. 10.24).

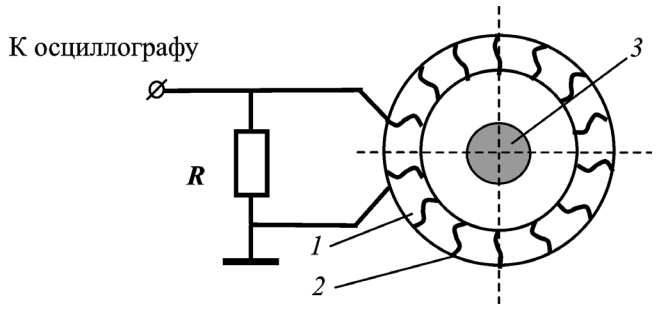


Рис. 10.24. Схема трансформатора тока:
1 – сердечник; *2* – обмотка трансформатора; *3* – пучок заряженных частиц

Трансформатор тока имеет кольцевой магнитопровод, на который намотано определенное число витков проводника. Витки обра-

зуют вторичную обмотку трансформатора и подключаются к резистору R. Через центральное отверстие сердечника проходит пучок заряженных частиц, который в данном случае играет роль первичного витка трансформатора. При этом в соответствии с законом электромагнитной индукции во вторичной обмотке возникает ЭДС (при определенных условиях) пропорционально току пучка:

$$U_{\text{изм}} = -Q(\mathrm{d}I_{\text{П}}/\mathrm{d}t), \tag{10.53}$$

где Q – коэффициент взаимной индукции, $\mathrm{d}I_{\text{П}}/\mathrm{d}t$ – изменение величины тока пучка.

Такие преобразователи просты по конструкции и надежны в работе, но не позволяют измерять постоянную составляющую тока, а их частотный диапазон ограничен как со стороны высоких, так и со стороны низких частот. Ограничения со стороны высоких частот обусловлены наличием межвитковой емкости. Искажения в области малых частот связаны с подмагничиванием магнитопровода. Измерительные трансформаторы тока без искажения регистрируют импульсы при отношении длительности импульса к длительности фронта 10–50.

Разновидностью магнитоиндукционного преобразователя является пояс Роговского. Он состоит из обмотки, навитой на кольцевой каркас из немагнитного материала, и интегрирующей RC-цепи. Для снижения уровня наводок обмотку помещают в электростатический экран с продольным разрезом. При этом по цепи, состоящей из обмотки, резистора R и конденсатора C, протекает ток, и величина падения напряжения на конденсаторе определяется соотношением

$$U_{\text{вых}} = -QI_{\text{П}}/RC, \tag{10.54}$$

где Q – коэффициент взаимной индукции, $I_{\text{П}}$ – ток пучка ускоренных частиц.

Измерение местоположения и сечения пучка. В основе большинства устройств, обеспечивающих измерение местоположения пучка в процессе работы ускорителя, лежит разностный метод. В простейшем случае для определения отклонения пучка по одной координате используют два магниточувствительных преобразователя. Их располагают на некотором расстоянии от оси пучка по обе ее стороны. Если пучок находится посередине между преобразователями, то их выходные сигналы одинаковы, а разностный сигнал

равен нулю. При смещении пучка в сторону от оси выходной сигнал одного преобразователя увеличится, так как магнитное поле в месте его расположения возрастет, а сигнал с другого преобразователя, соответственно, уменьшится. В результате появится разностный сигнал, который является мерой отклонения пучка. Для измерения отклонения пучка по двум координатам применяются соответственно четыре преобразователя. В зависимости от того, какой физический принцип лежит в основе действия магниточувствительного преобразователя, различают магнитоиндукционные, гальваномагнитные и электронные преобразователи для измерения местоположения пучка заряженных частиц. Чувствительность широкополосных электронных преобразователей лежит в пределах 400–800 мВ/(кА·мм). Чувствительность узкополосных магнитоиндукционных преобразователей достигает 0,01 В/(А·мм).

Измерение плотности пучка. Большие сложности представляет измерение сечения пучка и его плотности. Для этой цели применяют секционированные цилиндры Фарадея, у которых дно делают не сплошным, а состоящим из концентрических колец, изолированных друг от друга. При этом измеряется ток частиц, попадающих на каждое кольцо. Это позволяет судить о распределении плотности тока в пучке по радиусу и определять сечение пучка. Изображение профиля пучка можно также получить с помощью металлических пластинок как результат теплового воздействия мощного электронного пучка на поверхностные слои металла. К сожалению, такой метод, являясь достаточно простым, не обеспечивает необходимой точности измерений и используется только для качественной оценки площади сечения пучка.

10.1.4. Методы регистрации заряженных частиц

Регистрация излучения с помощью люминесцентных экранов. В качестве индикаторов излучения заряженных частиц используются также *люминесцирующие экраны*, которые особенно часто применяются в тех случаях, когда необходимо исследовать пространственное распределение частиц разных энергий (от десятков эВ до нескольких МэВ).

Основой люминесцирующего экрана является вещество – люминофор, способное светиться под действием бомбардировки заряженных частиц (например, электронов). Взаимодействие частицы с кристаллом *люминофора* сопровождается передачей энергии электронам и переходом атомов в возбужденное состояние. Возврат этих электронов в нормальное состояние сопровождается выделением энергии, и, если она соответствует энергии квантов видимого света, то возникает фотолюминесценция.

Фотолюминесценция связана с наличием в кристалле вполне определенных неоднородностей – так называемых центров свечения. Поэтому в процессе изготовления люминофоров в их решетке обеспечивается присутствие определенного количества примесей посторонних веществ – так называемых активаторов, которые обычно решающим образом определяют свойства люминофора. При наличии активатора формула, характеризующая состав люминофора, содержит обозначение основного вещества, за которым обычно после двоеточия следует обозначение активатора. Например, сульфид цинка, активированный серебром, обозначается ZnS : Ag.

Из большого количества веществ, обладающих способностью светиться под действием электронной бомбардировки, лишь немногие используются для изготовления экранов. Причина тому – весьма жесткие требования, которые предъявляются к веществам, входящим в состав экранов.

1. Люминофор в электровакуумном приборе должен обладать хорошими вакуумными свойствами: иметь низкое давление паров, хорошо обезгаживаться, быть достаточно термостойким (~400 °С, а иногда и выше).

2. Люминофор должен быть устойчивым к бомбардировке пучком частиц, т.е. процессы, ведущие к снижению эффективности люминофора при работе прибора (так называемое выгорание), должны протекать достаточно медленно.

3. Люминофор должен обладать как можно большей световой отдачей и обеспечивать необходимую яркость свечения в требуемом интервале длин волн.

При торможении в кристалле люминофора энергия частицы первичного пучка расходуется не только на возбуждение свечения в нужном диапазоне волн, но и на нагрев вещества, возбуждение

излучения в областях спектра, на которые наблюдатель не реагирует, в том числе при высоких энергиях электронов и рентгеновского излучения. Чем больше энергии первичного пучка преобразуется в энергию видимого излучения, тем выше энергетический КПД люминофора. Обычно его выражают как отношение силы света в свечах к энергии возбуждающего пучка в ваттах и называют *светоотдачей*.

Световая отдача и *яркость свечения* зависят от природы люминофора, особенностей технологии изготовления, а также от условий возбуждения, в первую очередь, от параметров возбуждающего пучка частиц: плотности тока j и ускоряющего напряжения U. Эта зависимость имеет вид:

$$B = A \cdot j \cdot (U - U_0)^n , \qquad (10.55)$$

где B – яркость свечения, A и n – коэффициенты, определяемые природой люминофора, U_0 – так называемый «мертвый» потенциал», $U_0 = 3–50$ В.

U_0 – это потенциал ускорения, начиная с которого частицы способны пробить поверхностную неактивную пленку, покрывающую кристаллы люминофора, и возбудить его свечение. Прямая пропорциональность между яркостью и плотностью тока отражает тот факт, что действие частиц при возбуждении является независимым и возрастание их плотности приводит к пропорциональному росту количества возбуждаемых центров люминесценции.

Однако при достижении определенных величин плотностей токов возбуждающего пучка пропорциональность между B и j нарушается. Яркость начинает расти медленней, наступает так называемое насыщение яркости, что объясняется тем, что бóльшая часть центров люминесценции уже возбуждена. В ряде случаев падение яркости с ростом плотности тока связано с нагревом люминофора, приводящим к так называемому температурному тушению люминесценции, т.е. к повышению вероятности перехода возбужденных электронов решетки в нормальное состояние без излучения света.

Что касается роста яркости с увеличением энергии частиц, то он связан с ростом глубины проникновения первичных частиц в люминофор. При этом, так как показатель степени n для большинства люминофоров больше единицы и близок к двум, яркость растет быстрее, чем энергия частиц.

Следовательно, с ростом плотности тока возбуждающего пучка световая отдача люминофора должна оставаться неизменной, а в случае насыщения яркости – даже уменьшаться. Рост энергии частиц приводит к росту световой отдачи до тех пор, пока частицы не начнут проходить слой люминофора и терять энергию в материале экрана, на который нанесен люминофор. Поэтому для каждой толщины слоя существует своя оптимальная величина энергии пучка или ускоряющего напряжения, при которой световая отдача максимальна.

Все люминофоры, а, следовательно, и изготовленные из них экраны обладают инерционностью, которая выражается в том, что свечение устанавливается не сразу после начала возбуждения, а нарастает в течение некоторого времени – времени разгорания $\tau_р$, а также в том, что после прекращения облучения частицами свечение спадает также постепенно. Этот спад – так называемое *послесвечение* – характеризуется временем $\tau_п$, в течение которого свечение достигает уровня в 1 % от начального, соответствующего прекращению возбуждения.

Если время разгорания у большинства люминофоров весьма мало, то время послесвечения имеет самые различные величины и является одним из важнейших параметров люминофора.

Длительность времени послесвечения люминофора принято разбивать на следующие группы:

очень короткое $\tau_п \le 10^{-5}$ с;

короткое $10^{-5} < \tau_п < 10^{-2}$ с;

среднее $10^{-2} < \tau_п < 10^{-1}$ с;

длительное $10^{-1} < \tau_п < 16$ с;

весьма длительное $\tau_п > 16$ с.

Следует отметить, что для многих люминофоров $\tau_п$ сильно зависит от рода применяемых активаторов. Иногда для получения требуемого послесвечения экрана применяются двухслойные, так называемые каскадные экраны.

Разрешение изображения люминесцентных экранов. Вопрос влияния качества люминесцентного экрана на разрешение изображения является важным параметром. Представим себе, что на экране имеются две точки диаметром d_1 и d_2. Эти две точки разде-

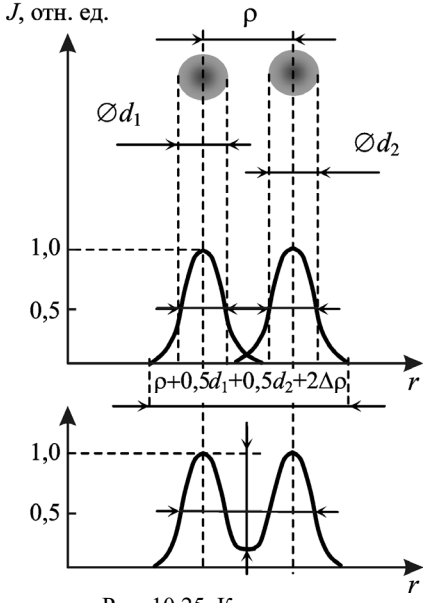


Рис. 10.25. К определению визуального разрешения двух точек

лены визуально (ρ), если их яркость свечения отличается от участка между ними не менее чем на 10–15 %, т.е. $j/j_0 > > 0{,}1–0{,}15$, где j_0 – плотность потока в центре отверстия. При этом необходимо учесть особенность формирования изображения точек, заключающуюся в плавном переходе интенсивности свечения j от центра к их краю (рис. 10.25) по закону, близкому к экспоненциальному

$$j(r) = A \cdot \exp\left(-\frac{b^2}{r^2}\right), \quad (10.56)$$

где A и b – константы, r – радиус точки, равный $d/2$. Это существенно усложняет визуальное разделение точек.

Применение фотографических методов. Фотографические методы позволяют получать наиболее полную информацию по интенсивности и спектру регистрируемого сигнала. Поскольку при проведении конкретных измерений интенсивности линий могут сильно отличаться, а их положение смещено, то существует возможность присутствия в сигнале ранее невыявленных особенностей, например, крайне слабых по интенсивности линий спектра, которые можно выявить, увеличивая время экспозиции. Типичные погрешности измерений данным методом из-за неоднородности эмульсионного слоя и неоднородности процесса проявления достигают 2–2,5 %. Недостатком фотографических методов является потеря времени на фотографическую обработку пластинки и ее фотометрирование.

Фотоэлектрический метод. В качестве альтернативы фотографическому методу регистрации сигнала применяется фотоэлектрический метод регистрации. Для регистрации небольших токов частиц ($I < 10^{-12}$ А) могут использоваться также сцинтилля-

ционные, полупроводниковые детекторы и микроканальные пластины. Современные электротехнические средства позволяют создавать электронные схемы, которые дают конечный результат измерений в виде цифровой записи или в виде графической информации. Применение фотоэлектрических методов требует наличия калибровочных зависимостей (градуировочных графиков), полученных с высокой точностью.

При этом калибровка проводится по эталонным образцам, а полученные кривые являются постоянными аналитическими кривыми. От спектральных приборов требуется высокая температурная и временная стабильность, поэтому применяются различные методы стабилизации. Например, для повышения точности измерений приборы термостатируются и устанавливаются в специальных помещениях, оснащенных системами очистки и кондиционирования воздуха.

В качестве приемников энергии применяются вакуумные фотоэлементы с внешним фотоэффектом, многокаскадные *фотоэлектронные умножители* (ФЭУ) с сурьмяно-цезиевым катодом, обладающим высокой чувствительностью в области длин волн от 210 до 650 нм (рис. 10.26), и вторичные электронные умножители (ВЭУ), которые могут иметь диноды аналогичные ФЭУ. В ВЭУ для прохождения заряженных частиц в области фотокатода корпус открыт и фотокатод отсутствует.

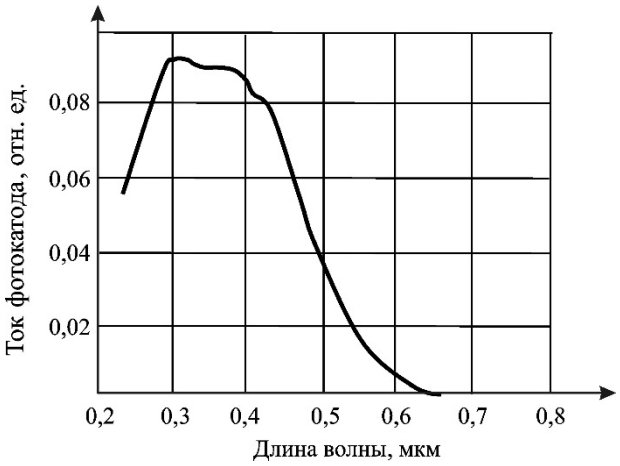


Рис.10.26. Спектральная характеристика сурьмяно-цезиевого фотокатода

Фотоэлемент состоит из двух электродов – катода и анода, помещенных в хорошо вакуумированный стеклянный баллон. Катодом является либо пластинка, либо внутренняя поверхность стеклянного баллона, подвергшаяся специальной обработке для приобретения светочувствительных свойств. На электроды фотоэлементов подается разность потенциалов в 100–200 В от внешнего источника постоянного напряжения. Для измерения фототока используются чувствительные гальванометры или специальные усилительные схемы с большим входным сопротивлением.

Для работы в широкой области оптического спектра фотоэлементы и ФЭУ снабжаются виолевыми окнами, прозрачными для длин волн до 210 нм. Фотоприемники в кварцевых вакуумированных баллонах позволяют проводить измерения в более коротковолновой области длин волн – до 170 нм.

ФЭУ представляет собой прибор (рис. 10.27), состоящий из фотоэлемента, между катодом (фотокатодом – *1*) и анодом *2* которого расположены вторичные эмиттеры – диноды*3*, обеспечивающие внутреннее усиление фототока. Действие эмиттеров основано на том, что каждый электрон, падающий на эмиттер, вырывает из него несколько вторичных электронов – вторичная эмиссия (2–3 вторичных электрона). Специальная форма пластинок фотокатода и эмиттеров обеспечивает фокусировку пучков электронов.

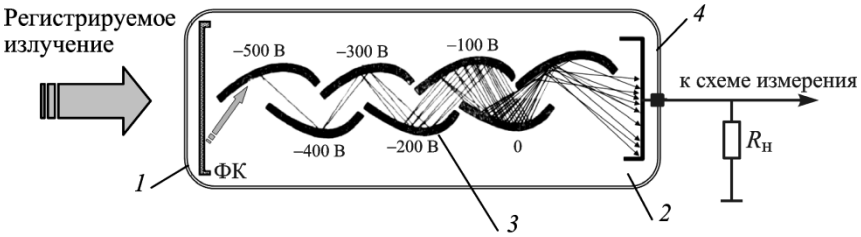


Рис. 10.27. Конструкция ФЭУ:
1 – полупрозрачный фотокатод (ФК); *2* – диноды; *3* – анод – коллектор;
4 – вакуумированный баллон

В зависимости от коэффициента вторичной эмиссии и числа эмиттеров в ФЭУ достигается значительное усиление фототока – до 10^6 и более раз. Интегральная чувствительность фотоэлемента

обычно определяется величиной 50–100 мкА/лм и для ФЭУ достигает значений в 100 А/лм. При работе ФЭУ на фотокатод и каждый эмиттер подается напряжение, составляющее для каждого каскада от 50 до 150 В. Иногда внутри ФЭУ происходят необратимые изменения во время работы, отчего изменяется чувствительность и коэффициент усиления. Эти свойства ФЭУ приводят к необходимости часто контролировать чувствительность ФЭУ и вводить поправки в первоначально построенные аналитические кривые.

ФЭУ обычно работают с малыми токами, не превышающими 10^{-4}А (при которых сохраняется линейность характеристики усиления), поэтому измерение усиленного сигнала проводится преимущественно как падение напряжения на нагрузочном резисторе ($R_н = 10^5 – 10^8$ Ом).

Измерительная электронная система работает по методу накопления заряда на конденсаторе. Такой режим измерения, с одной стороны, эквивалентен фотографической регистрации, при которой за время экспонирования накапливается световое действие (количество освещения), а с другой стороны, усредняются неизбежные колебания излучения источника света и «шумы».

Основной задачей измерительной системы является измерение количества электричества Q или потенциала $U_о$, получаемого на накопительном конденсаторе за время экспонирования (измерения). Обычно это осуществляется в схеме разряда накопительного конденсатора через сопротивление $R_н$. При замыкании конденсатора через сопротивление $R_н$ в последнем пойдет ток, и количество электричества в конденсаторе начнет уменьшаться по уравнению $\mathrm{d}Q = C\mathrm{d}U = -i\mathrm{d}t = -UR_н^{-1}\mathrm{d}t$ или $U(t) = U_о \exp(-t/R_н C)$.

Часто ФЭУ работают совместно с сцинцилляторами. В большинстве случаев интенсивность высвечивания сцинтиллятора I с течением времени t падает по экспоненциальному закону $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$, где τ – время высвечивания сцинтиллятора. Если ионизирующая частица теряет в кристалле энергию ΔE, то число образовавшихся при этом фотонов определяется как $N_{h\nu} = \Delta E \eta_ф / h\nu$, где $\eta_ф$ – конверсионная (физическая) эффективность сцинтиллятора, $h\nu$ – энергия фотона.

Как правило, сцинтилляторы достаточно прозрачны для собственного излучения, и значения конверсионной и технической эффективностей отличаются незначительно (коэффициент прозрачности ≈1). Тогда количество электронов, возникающих на катоде фотоумножителя, определяют из равенства $N_e = N_{h\nu} K \eta_к$, где K – коэффициент собирания света; $\eta_к$ – квантовая эффективность фотокатода. Число же электронов, пришедших на анод, в M раз больше: $N_o = N_e M$. Коэффициент усиления M фотоэлектронного умножителя, имеющего n динодов с коэффициентами вторичной эмиссии $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots \alpha_n$ оценивают как $M = \alpha_1\alpha_2\alpha_3 \ldots \alpha_n$. Если условия для вторичной эмиссии на всех динодах одинаковы, то коэффициент усиления M записывают в виде: $M = \alpha^n$.

Зависимость величины импульса от времени в ФЭУ с сцинтилляционным счетчиком выражается следующим образом

$$U(t) = \frac{1}{C} \cdot e^{-\frac{t}{R_н C}} \cdot \int_0^t e^{-\frac{t}{R_н C}} I(t)\mathrm{d}t \qquad (10.57)$$

где $I(t) = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$ – ток, который в каждый момент времени пропорционален числу высветившихся атомов.

В том случае, когда высвечивание происходит по экспоненциальному закону, выражение для формы импульса имеет вид $U(t) = eN_o R/(\tau - R_н C)\,[\exp(-t/\tau) - \exp(-t/R_н C)]$.

При фотоэлектрических измерениях существенную роль играет отношение величины измеряемого сигнала к величине темнового тока (отношение сигнал/шум). Темновой ток зависит от термоэлектронной эмиссии фотокатода и эмиттеров, от их автоэлектронной (холодной) эмиссии, и поэтому их целесообразно охлаждать до низких температур. Для ФЭУ темновой ток существенно зависит от утечек тока по баллону (корпусу), от приложенной разности потенциалов и растет пропорционально увеличению чувствительности. Так, ФЭУ-19 с виолевым окном и сурьмяно-цезиевым катодом при рабочем напряжении 1500 В имеет интегральную чувствительность 100 А/лм и темновой ток $3 \cdot 10^{-8}$ А при чувствительности катода $25 \cdot 10^{-5}$ А/лм и дает таким образом усиление в $4 \cdot 10^6$ раз.

Микроканальная пластина (МКП), которую также называют многоканальным электронным умножителем, представляет собой

совокупность миниатюрных фотоумножителей, каждый из которых имеет канал диаметром 8–25 мкм в стеклянной волоконной шайбе. Расстояние между каналами составляет величину порядка 1–15 мкм, а отношение длины канала к его диаметру лежит в диапазоне величин от 40 до 100. Схема МКП показана на рис. 10.28.

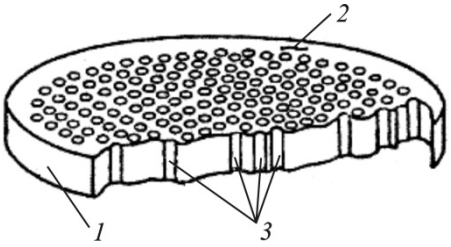


Рис. 10.28. Схема микроканальной пластины: *1* – стекло; *2* – токопроводящие электроды (покрытие с каждой стороны); *3* – микроканалы

Стенки каналов МКП имеют полупроводниковое покрытие для увеличения вторичной эмиссии электронов и для поддержания конфигурации электрического поля. Это покрытие действует как цепочка резисторов в фотоумножителе, и полное сопротивление в такой схеме МКП составляет 10^8 Ом. Обычно к электродам МКП прикладывается напряжение около 1000 В (плюс к выходной поверхности – аноду). Иногда МКП имеет несколько электродов на входной поверхности, каждый из которых относится к небольшому участку (полоске). Напряжение на эти электроды может подаваться в разные моменты времени, позволяя в одной структуре иметь несколько каналов данных, относящихся к разным моментам времени. Такие устройства реагируют как на непосредственную бомбардировку передней поверхности заряженными частицами, так и на облучение жесткими фотонами (с длиной волны короче 200 нм).

Часто в исследованиях важно иметь хорошее временное разрешение преобразователя. Например, чтобы определить пиковую мощность излучения, необходимо точно знать момент начала действия импульса, его длительность в интервале 1–10 нс. Такие детекторы используются в совокупности со спектральными приборами, описанными выше, и располагаются последовательно. Одним из скоростных приборов для регистрации излучения является микроканальная пластинка – МКП конфигурации «Шеврон», схема которой представлена на рис. 10.29.

В системах считывания обычно за МКП следует люминесцентный экран, преобразующий пучок электронов в видимое излучение.

Кроме того, для регистрации и обработки изображений могут применяться оптические многоканальные анализаторы. Высокое временное разрешение в таких системах достигается за счет импульсной подачи напряжения питания на МКП.

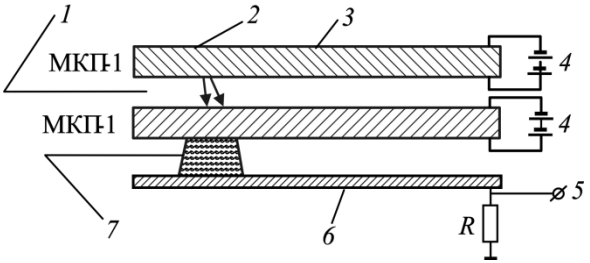


Рис.10.29. Микроканальная пластина в конфигурации «Шеврон»:
1 – шеврон; *2* – первичное излучение; *3* – каналы; *4* – высокое напряжение; *5* – выходной импульс; *6* – металлический анод; *7* – поток электронов

Для регистрации быстропротекающих процессов в области времен более 1 нс применяются также сцинтилляторы в комбинации с активными детекторами (ФЭУ, МКП). Сцинтилляторы преобразуют излучение (электроны, кванты, ионы) с большой энергией в видимое или ближнее ультрафиолетовое излучение. В табл. 10.3 представлены некоторые типы *сцинтилляторов*, их временные характеристики и относительные чувствительности.

Таблица 10.3

Параметры сцинтилляторов

Материал	Длина волны пика оптического излучения, нм	Относительная чувствительность	Время высвечивания, нс
Неорганические кристаллы			
Антрацен	448	1,45	12–20
Стильбен	384	0,58	3–7
Органические материалы			
Пилот В	407	1,45	1,5–2,1
NE 102	420	0,94	2–2,2
NE 111	375	1,02	1,5–2,2
Тонкие пленки			
р-Терфенил	391	0,76	3,7–5,5
Люмоген	528	1,1	2,5
Салицилат натрия	480	1,0	7–12

10.1.5. Фокусирующие системы

Электростатические линзы. При движении заряженных частиц происходит увеличение размера пучка вследствие электростатических сил отталкивания, возмущений из-за наличия рассеянных электрических и магнитных полей, столкновения с молекулами остаточных газов. Для уменьшения расходимости и увеличения плотности пучков применяются различные *фокусирующие системы*, которые можно разделить по типу полей, применяемых для фокусировки пучков: электростатические, магнитные и электромагнитные.

Основой действия фокусирующих систем является центрированная оптическая система – совокупность сферических преломляющих поверхностей, лежащих на одной прямой, которая называется главной оптической осью. Для пучков частиц выполняются практически все законы оптики, где свойством преломляющих поверхностей обладают электрические и магнитные поля.

На рис. 10.30 представлена типичная конструкция *иммерсионной электростатической линзы*, у которой на цилиндрические электроды поданы соответственно потенциалы U_1 и U_2. В промежутке шириной порядка $0{,}1D$ между электродами формируется электрическое поле, которое вблизи оси обладает сферической симметрией и оказывает фокусирующее действие на частицы, проходящие через линзу.

К особенностям иммерсионной линзы следует отнести ее свойство фокусировать пучки частиц при различном соотношении потенциалов на электродах ($U_1 > U_2$ и $U_1 < U_2$). При этом энергия частиц изменяется на величину $\chi e(U_1 - U_2)$.

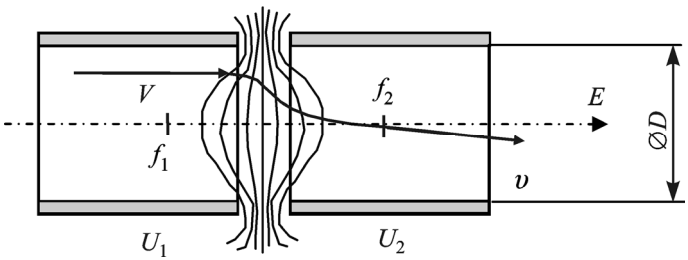


Рис. 10.30. Иммерсионная электростатическая линза

На рис. 10.31 представлена зависимость фокусного расстояния иммерсионной линзы от величины отношения U_2/U_1, из которой видно, что геометрические параметры линзы могут эффективно влиять на пучок частиц на расстояниях порядка 3–8 диаметров электродов – D.

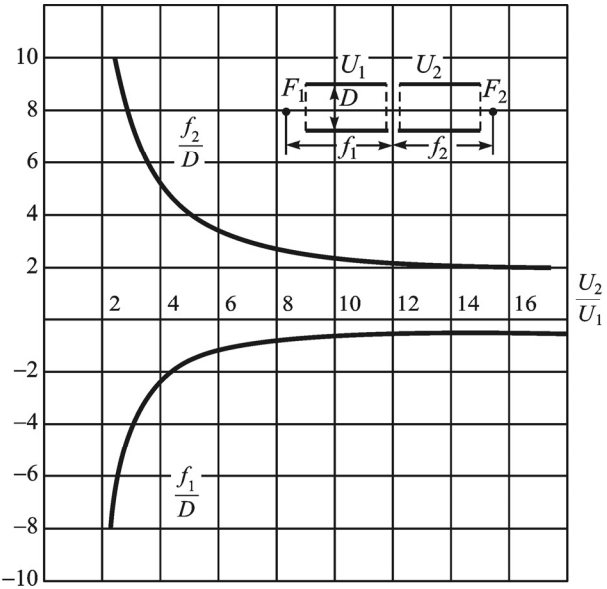


Рис. 10.31. Зависимость фокусного расстояния иммерсионной линзы f/D, образованной двумя цилиндрами одинакового диаметра, от величины отношения U_2/U_1

Отношение фокусных расстояний линзы пропорционально отношению квадратных корней величин потенциалов на электродах:

$$\frac{f_1}{f_2} = \sqrt{\frac{U_2}{U_1}}\,. \qquad (10.58)$$

Необходимо отметить еще один, часто применяемый в ускорительных системах тип фокусирующих линз, – *электростатическую одиночную линзу*, схема которой представлена на рис. 10.32. Особенностью этой линзы является отсутствие влияния на энергию частицы, так как после участка торможения частица проходит точно такой же участок с обратным расположением потенциалов (т.е.

частица ускоряется). Обычно крайние электроды линзы находятся под потенциалом корпуса установки, а на центральный электрод прикладывается потенциал одного знака с фокусируемыми частицами.

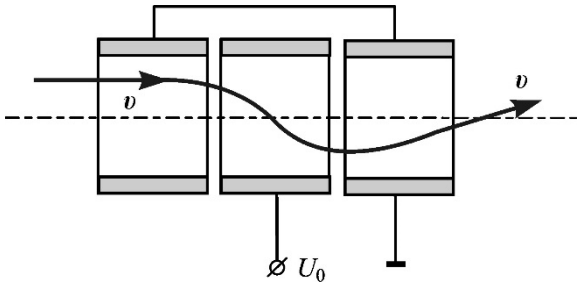


Рис. 10.32. Одиночная электростатическая фокусирующая линза

Электромагнитные линзы. Аксиально-симметричное магнитное поле также обладает фокусирующим действием. На рис. 10.33 представлена конструкция *магнитной линзы броневого типа*. Если магнитная линза тонкая и симметричная, то фокусные расстояния ее равны $f_1 = f_2 = f$, и определяются из выражения:

$$\frac{1}{f} = \frac{\chi e}{8mc^2U} \int_{-\infty}^{+\infty} H^2 \mathrm{d}z \,, \qquad (10.59)$$

где m – масса заряженной частицы, c – скорость света, U – разность потенциалов в ускоряющем промежутке, H – напряженность магнитного поля на главной оптической оси.

Из представленного выражения следует, что фокусное расстояние зависит от отношения заряда χe и массы m фокусируемых частиц.

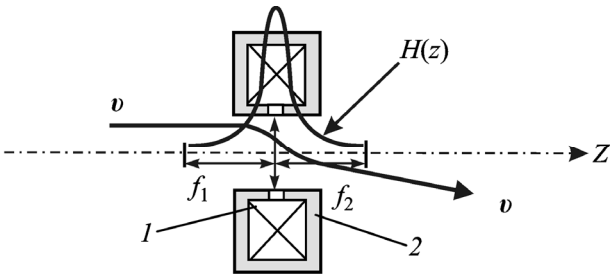


Рис. 10.33. Схема магнитной линзы броневого типа:
1 – обмотка электромагнита; *2* – магнитопровод (ярмо)

Поскольку подынтегральное выражение всегда положительное, то и оказываемое действие магнитных линз всегда фокусирующее. Фокусирующее действие магнитных линз на электронный пучок более эффективно по сравнению с ионным пучком. Для протонов (заряд равен +1, масса в 1833 раз больше массы электрона) отношение $\chi e/m$ меньше почти в 2000 раз, т.е. одна и та же магнитная линза при фокусировке электронов может быть сильной ($f = r$), а при фокусировке ионного пучка превращаться в слабую, т.е. с большим фокусным расстоянием ($f > r$). Поэтому, чтобы получить хорошо сфокусированные ионные пучки, необходимо применять электромагнитные линзы с большой величиной тока возбуждения (большой электрической мощностью) или добиваться другими способами уменьшения расходимости пучка частиц во время их транспортировки от источника к приемному узлу.

Применительно к электронным пучкам фокусное расстояние (вмм) определяют по формуле для тонкой магнитной линзы:

$$f = 98\frac{UR_m}{(nI)^2}, \qquad (10.60)$$

где U – ускоряющее напряжение, В; R_m – средний радиус катушки, мм; n – число витков катушки; I – сила тока, идущего в катушке, А.

Угол поворота изображения в азимутальной плоскости (в градусах)определяется как

$$\varphi = 10,7\frac{\boldsymbol{nI}}{\sqrt{\boldsymbol{U}}}. \qquad (10.61)$$

Для фокусировки высокоэнергетических заряженных частиц применяются также системы на основе *квадрупольных линз* (электростатических и магнитных), плазменные фокусирующие линзы, а также системы стабилизации траектории движения пучка частиц на основе методов сильной фокусировки (неоднородные электромагнитные поля с переменным градиентом напряженности магнитного или электрического полей).

Отклоняющие системы. В подавляющем большинстве электронно-лучевых приборов электронные пучки, сформированные соответствующим фокусирующим устройством, необходимо отклонять, т.е. направлять на определенные участки приемника пучка.

Как для фокусировки, так и для отклонения электронных пучков используются электрические или магнитные поля (редко – их комбинация), которые создают соответствующими устройствами.

К этим устройствам предъявляется ряд общих требований.

1. Отклоняющая система, как правило, имеет большую чувствительность, т.е. необходимое отклонение пучка обеспечивается при возможно меньших потенциалах на электродах или токах, создающих магнитные поля.

2. Система обеспечивает заданный угол отклонения пучка.

3. Отклоняющая система в процессе работы вносит минимальные искажения. Это значит, что система обеспечивает максимальную линейную зависимость между напряжениями или токами, подаваемыми на нее, и величиной отклонения пучка и, кроме того, возможно меньше влиять на фокусировку пучка.

Выбор типа отклоняющей системы связан с требованиями, предъявляемыми к прибору в целом.

Электростатическое отклонение. На рис. 10.34 представлена простейшая схема электростатического отклонения, состоящая из двух параллельных пластин длиной a, расположенных на расстоянии друг от друга d и на расстоянии l от экрана.

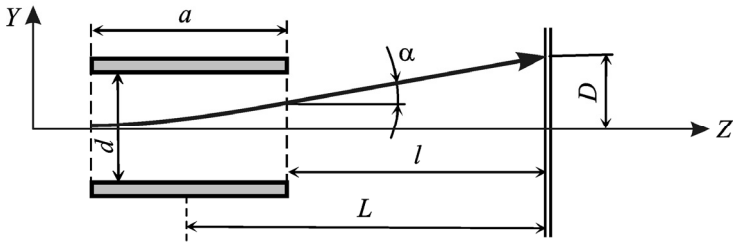


Рис. 10.34. Схема электростатического отклонения

Если между пластинами приложено некоторое напряжение U и в область между ними вдоль оси Z входит электронный пучок, то поле такого плоского конденсатора, воздействуя на электроны пучка, отклоняет их в сторону положительной пластины.

Отклоняющее действие пластин обычно характеризуется величиной чувствительности к отклонению, которая представляет со-

бой величину отклонения пучка на экране Δy на 1 В отклоняющего напряжения:

$$\varepsilon_{ст} = \mu_H \frac{aL}{2dU}, \qquad (10.62)$$

где μ_H – коэффициент, учитывающий рассеяние электрических полей на границе пластин, $\mu_H \approx 1{,}15$.

Полученное выражение для $\varepsilon_{ст}$ позволяет сформулировать некоторые общие закономерности электростатического отклонения:

- чувствительность электростатического отклонения при одинаковых начальных условиях движения не зависит от величины заряда и массы частиц. Следовательно, электроны и ионы отклоняются на одинаковые расстояния;
- чувствительность обратно пропорциональна отклоняющему напряжению.

Параллельные пластины, рассмотренные выше, являются самым простым вариантом электростатического отклонения, но они не обеспечивают необходимый угол отклонения при приемлемой чувствительности. Поэтому на практике применяют более сложные по конструкции отклоняющие пластины, например, косопоставленные пластины или пластины с переменным углом отклонения.

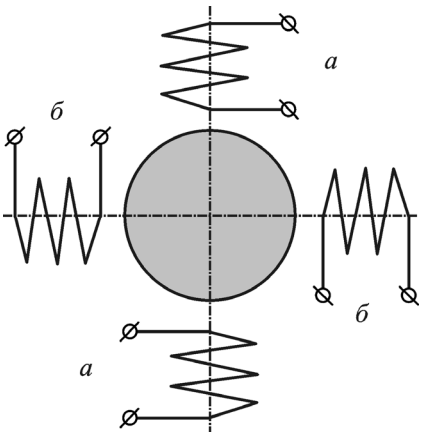


Рис. 10.35. Отклоняющая система с поперечным магнитным полем:
аа – первая пара катушек;
бб – вторая пара катушек

Отклонение в магнитном поле. В случае магнитного отклонения используются однородные взаимно перпендикулярные магнитные поля, создаваемые двумя парами обтекаемых током отклоняющих катушек, как это схематически показано на рис. 10.35.

Магнитные поля в отклоняющих системах в основном используются для перемещения пучков электронов.

Полная величина смещения пучка частиц на экране D определяется выражением

$$D = \mu_H L \frac{aeH}{m\upsilon}, \qquad (10.63)$$

где a – протяженность отклоняющей системы по оси Z, L – расстояние от центра отклоняющей системы до экрана, μ_H – коэффициент, учитывающий рассеяние магнитного поля на границе отклоняющей системы, $\mu_H < 1$.

Чувствительность магнитного отклонения имеет вид:

$$\varepsilon_m = \sqrt{\frac{e}{2m}} \frac{aL}{\sqrt{U}}. \qquad (10.64)$$

В отличие от отклонения с помощью электрического поля величина отклонения в магнитном поле зависит от массы частицы. Чувствительность магнитного отклонения слабее зависит от ускоряющего напряжения $\varepsilon_m \approx 1/\sqrt{U}$, поэтому целесообразно его применять при больших ускоряющих напряжениях.

Конструктивно отклоняющие катушки выполняются как с внутренним, так и с внешним магнитопроводом. Необходимо также отметить, что применение магнитных систем отклонения требует больших затрат энергии в отличие от электростатических отклоняющих систем.

Виды аберраций в электронных линзах. До сих пор, говоря об изображениях, создаваемых электронными линзами, предполагалось, что все траектории являются параксиальными, что приводит к возможности получения неискаженных изображений. На самом деле все траектории, кроме одной, совпадающей с осью Z, в той или иной степени являются непараксиальными и, следовательно, получаемые с их помощью изображения не совпадают с изображениями, построенными на основе теории параксиальных лучей. В этом случае появляются искажения изображения – так называемые геометрические *аберрации*.

Кроме того, считается, что скорости всех частиц одинаковы. На самом же деле в пучке всегда имеет место некоторый разброс частиц по скоростям. Так как оптическая сила электронных линз зависит от скорости частиц, то изображения, получаемые в реальных немонокинетических (пучки, в которых частицы имеют разную энергию в интервале значений от E_1 до E_2) или по аналогии со световой оптикой немонохроматических пучках, также искажаются.

Вследствие немонохроматичности пучков появляется так называемая хроматическая аберрация. Кроме того, ионы и электроны, создавая пространственный заряд, взаимодействуют друг с другом (это не учитывалось ранее), что служит дополнительным источником искажений изображения.

Следует также иметь в виду, что в определенных условиях сказывается влияние дифракции электронов и, наконец, причиной искажений может явиться нарушение аксиальной симметрии полей, образующих электронные линзы.

Поскольку влияние искажений в электронных линзах особенно актуально для электронных микроскопов, то возникновение аберраций и способы их компенсации рассматриваются далее только для электронных пучков.

Геометрическая аберрация. При решении уравнения движения параксиальных частиц в электрическом или магнитном полях учитываются только члены, содержащие r в первой степени. Полученная таким образом теория является теорией первого порядка, или, как ее часто называют, *гауссовой оптикой*. Получаемое в этом случае неискаженное изображение может быть названо гауссовым изображением.

Представим линзу (рис. 10.36) в виде некоторой эквивалентной плоскости *Л*, в которой преломляются электронные лучи. При этом радиальный размер линзы всегда ограничен некоторой величиной θ_d, так называемой апертурой линзы.

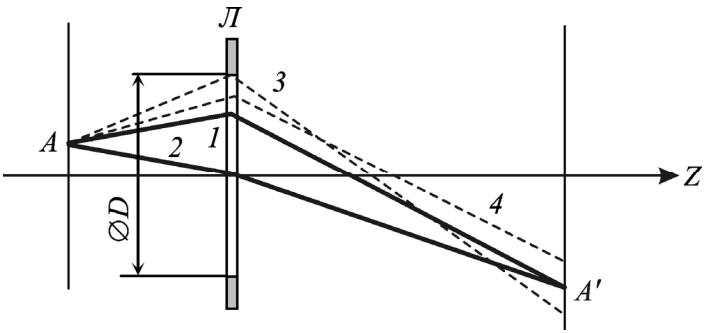


Рис. 10.36. Возникновение геометрической аберрации

Тогда параксиальные лучи *1* и *2*, исходящие из некоторой точки *A* с координатой r_A в плоскости предмета, собираются в некоторой

точке A' в плоскости параксиального изображения (плоскости Гаусса). Если же наряду с этим из точки A исходят лучи, не удовлетворяющие условиям параксиальности, например, лучи *3* и *4*, то их траектории не соответствуют результатам теории первого порядка.

Эти лучи не падают в точку A', а отклоняются от нее на некоторую величину Δr, которая, очевидно, и является мерой *геометрической аберрации*. При этом считается, что аберрация положительная, если $\Delta r > 0$, т.е. непараксиальный луч преломляется сильнее, чем следует из теории первого порядка, и, наоборот, отрицательной, если $\Delta r < 0$. Геометрические аберрации электронных линз, как правило, положительны. Анализ результатов расчетов величин аберраций показывает, что геометрическая аберрация пропорциональна $R_{\text{л}}^3$, где $R_{\text{л}}$ – расстояние от оси линзы до точки пересечения луча с плоскостью изображения точки A'.

Сферическая аберрация возникает в результате различной преломляющей способности поля по r. На рис. 10.37 представлен случай выхода двух частиц из точки A, расположенной на оси с одной энергией, но под различными углами. В результате воздействия поля частицы отклонятся на разные углы. Поэтому в пространстве изображений на плоскостях a_1 и a_2 изображением точки являются круги с диаметрами d_1 и d_2.

Коэффициентсферической аберрации $C_{\text{сф}}$ определяют из выражения $\Delta r = C_{\text{сф}}\theta^3$, где Δr – радиус кружка наименьшего рассеяния, θ – апертурный угол.

В целом, все траектории широкого конусного пучка, исходящего из точки A, образуют в плоскости изображение, являющееся гауссовым изображением точки A, не в виде точки, а в виде кружка, «яркость» которого убывает от центра к периферии. Радиус этого кружка пропорционален величине $R_{\text{л}}^3$ или величине апертуры линзы θ_d^3. Следует подчеркнуть, что если пучок, исходящий из некоторой точки объекта, имеет в линзе диаметр – апертуру (ограничивающую диафрагму), меньшую апертуры линзы, то сферическая и другие аберрации зависят от апертуры не линзы, а пучка, ограниченного этой диафрагмой.

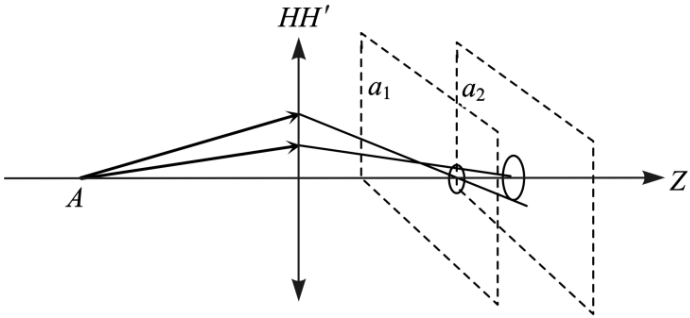


Рис.10.37. Сферическая аберрация

Ограничивая ширину создающего изображение электронного пучка, уменьшают величину апертуры линзы и, следовательно, сферическую аберрацию. Но при этом уменьшается и ток пучка, что не всегда приемлемо. Все сказанное остается справедливым и в том случае, если ширина пучка (его апертура) в области линзы меньше апертуры линзы. В этом случае величина сферической аберрации определяется, очевидно, апертурой пучка.

Кома. Для случая, когда точка *A* (см. рис. 10.37) находится вне оси *Z* и пучок частиц представляет собой расходящийся конус, искажение изображения обусловлено частичным нарушением параксиальности пучка (рис.10.38). В результате изображением точки *A* является наложение бесконечного числа окружностей (изображений точки *A*), представляющее собой фигуру, похожую на «хвост кометы». Яркость такого объекта уменьшается по мере удаления от точки, соответствующей гауссову изображению точки *A*, т.е. точки *B*.

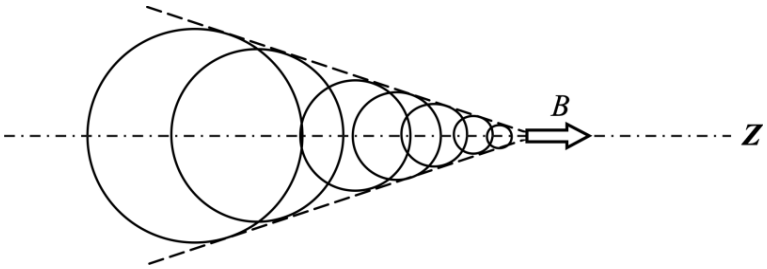


Рис. 10.38. Формирование комы в плоскости Гаусса

Размеры окружностей зависят от квадрата апертуры соответствующей конической поверхности и расстояния точки A от оси Z, т.е. пропорциональны $R_{л}^2 r_z$.

Уменьшение комы достигается уменьшением апертуры линзы θ_d или уменьшением $R_{л}$ – апертуры пучков, испускаемых точками объекта, в плоскости линзы.

Последнее достигается повышением ускоряющих эти пучки напряжений, что предотвращает заметное расхождение их за счет начальных скоростей при движении от объекта до линзы.

Астигматизм. Возникновение *астигматизма* в электронных линзах связано с различной преломляющей способностью полей в разных плоскостях. На рис. 10.39 представлен случай формирования изображения фигуры типа «крест», когда преломляющая способность поля во взаимно перпендикулярных плоскостях различна. Изображением фигуры оказываются круги диаметром d.

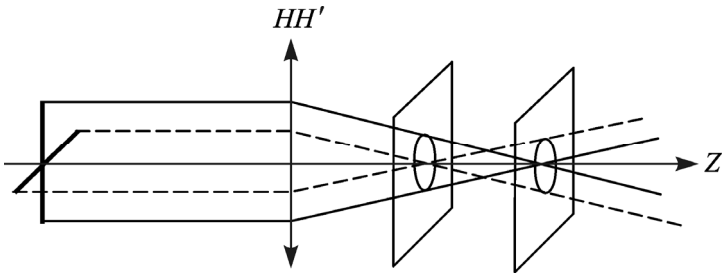


Рис. 10.39. Влияние астигматизма на формирование изображения

Дисторсия. Если апертура линзы сделана малой и, следовательно, величины r малы, то всеми перечисленными выше аберрациями пренебрегают. Однако объект имеет значительные размеры, и с увеличением расстояния точек от оси Z и углов, образуемых с осью испускаемыми ими лучами (рис. 10.40), они становятся все менее параксиальными. В результате, если аберрация положительна, эти лучи преломляются сильнее по сравнению с параксиальными лучами. Следовательно, отстоящие на равном расстоянии друг от друга точки объекта A_1, A_2, A_3 и т.д. окажутся изображенными точками B_1, B_2, B_3 и т. д., расположенными на прогрессивно увеличивающемся друг от друга расстоянии в плоскости Гаусса.

В результате объект, имеющий вид прямоугольной сетки, изображается линзой в виде фигуры, представленной на рис. 10.41,*а*. Возникнет так называемая подушкообразная дисторсия.

В отличие от предыдущих случаев, где искажаются изображения точки объекта, в данном случае аберрация заключается в искажении масштаба изображения различных участков объекта. Если аберрация отрицательна, то линейное увеличение, даваемое линзой, с удалением от оси уменьшается.

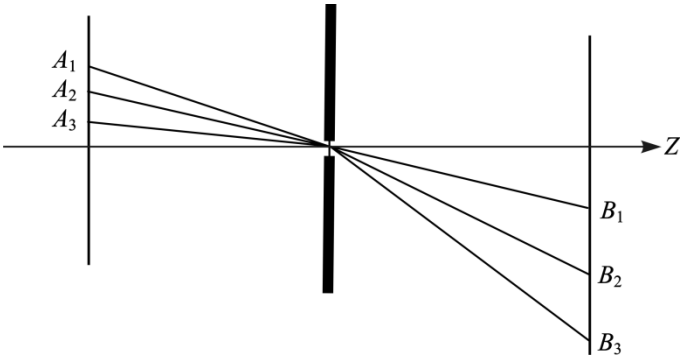
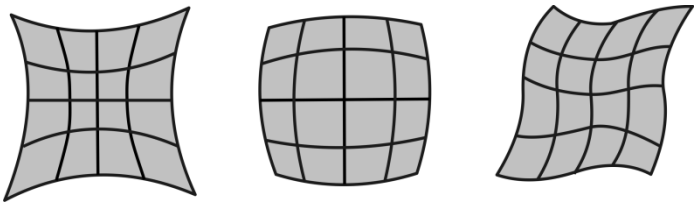


Рис. 10.40. Образование дисторсии

В результате объект, имеющий вид прямоугольной сетки, изображается в виде фигуры, представленной на рис. 10.41,*б* и возникает так называемая бочкообразная дисторсия. В любом случае дисторсия зависит от размеров объекта и пропорциональна r_z^3.



а *б* *в*

Рис.10.41. Влияние дисторсии на искажение изображения:
а – подушкообразная; *б* – бочкообразная; *в* – сложная (анизотропная)

Отметим, что пять видов геометрических аберраций, свойственных электростатическим электронным линзам, в принципе присутствуют все одновременно (рис. 10.41,*в*). Степень искажения изоб-

ражения за счет той или иной аберрации зависит от характера используемых электронных пучков, от того, где в наибольшей степени в плоскости объекта или плоскости линзы их непараксиальность проявляется наиболее сильно. Как ясно из сказанного выше, лишь в одной точке объекта, лежащей на оси, все аберрации кроме сферической исчезают.

Хроматическая аберрация. Причиной хроматической аберрации является разброс частиц по скоростям, обусловленный, в первую очередь, разбросом начальных скоростей и приобретенной в результате ускорения энергией. Согласно выражениям для фокусных расстояний электростатической и магнитной линз, параллельный, даже параксиальный пучок, состоящий из частиц с несколько различными скоростями (например, $v_1 > v_2$ на рис. 10.42), не сойдется в одной точке на оси – фокусе линзы, а образует ряд фокусов, каждый из которых соответствует определенной скорости электронов. В любой плоскости, перпендикулярной оси Z, вместо точки получается круг рассеяния диаметром d, тем больший, чем больше разброс электронов по скоростям в пучке.

Диаметр круга определяется как:

$$\frac{d}{2} = \text{const} \cdot \theta \cdot \frac{\Delta U}{U}, \qquad (10.65)$$

где ΔU – потенциал, соответствующий разбросу частиц по скоростям в пучке.

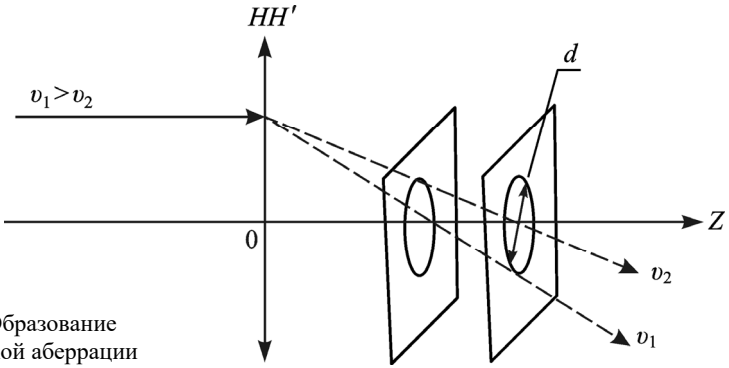


Рис. 10.42. Образование хроматической аберрации

Размер круга и, следовательно, хроматическую аберрацию уменьшают путем ограничения апертуры линзы или увеличением ускоряющего напряжения. Снижение величины ΔU возможно, если

использовать для получения пучков электронов низкотемпературные катоды, т.е. уменьшать начальную энергию электронов. В случае магнитных линз наблюдается дополнительная хроматическая аберрация от угла поворота φ.

Дифракция Френеля. Как указывалось, уменьшение апертуры электронных линз приводит к уменьшению как геометрических, так и сферической аберраций. Однако, как известно, электроны обладают волновыми свойствами, и эти свойства могут в определенных условиях оказаться определяющими.

Например, если длина волны становится соизмеримой с размерами апертуры, то начинает заметно проявляться дифракция электронных волн, которая подобно дифракции световых лучей определяет предел разрешающей способности оптической системы. Однако если для световых лучей длина волны измеряется величинами порядка 100 нм, то для сравнительно медленных электронов, прошедших разность потенциалов $U = 100$ В, $\lambda = 0{,}122$ нм.

Особенностью дифракции Френеля является то, что она возникает в результате взаимодействия цилиндрической волны пучка электронов со сферической волной, возникшей в результате взаимодействия пучка электронов с атомами образца. На рис. 10.43 представлен случай возникновения дифракционных полос в результате наложения цилиндрической волны пучка электронов на плоскую волну рассеяния от края образца.

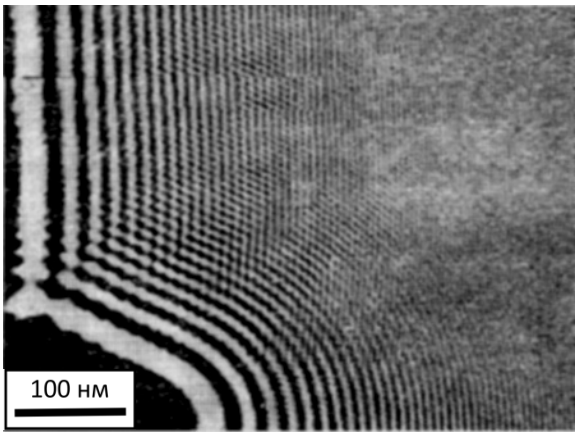


Рис. 10.43. Дифракционные полосы, возникшие на краю образца в результате взаимодействия плоской волны рассеяния и цилиндрической волны первичного пучка электронов

Действие пространственного заряда в электронных пучках. Взаимодействие заряженных частиц в пучке, как правило, одного знака приводит к расширению пучков, т.е. к появлению искажений в электронных изображениях. Например, точка объекта, испускающая электроны, отображается не в виде точки, а в виде пятна с размытыми контурами. Влияние пространственного заряда сказывается тем сильнее, чем больше величина тока пучка и чем меньше скорость частиц, или чем меньше разность потенциалов, пройденная частицами. Последнее означает, что чем ниже скорость частицы, тем больше время её пролета в рабочем объеме прибора и тем сильнее сказывается эффект взаимодействия между частицами.

Мерой взаимодействия между частицами принято считать так называемый фактор пространственного заряда или первеанс, численно равный $P = I \cdot U^{-3/2}$, где I – ток пучка, U – пройденная частицей разность потенциалов. Практически в большинстве «классических» электронно- и ионно-лучевых приборов, первеанс не превышает величин порядка 10^9 А/В$^{3/2}$.

Методы корректировки пучка заряженных частиц. Вследствие сложной взаимосвязи оптической силы электронной линзы с аберрациями различного вида для их компенсации используют корректирующие системы – *стигматоры*. Принцип работы стигматоров основан на локальной коррекции поля (магнитного или электрического) с целью компенсации (или минимизации) искажения изображения.

Так, в качестве стигматоров применяются квадрупольные линзы со сферическими электродами (рис. 10.44).

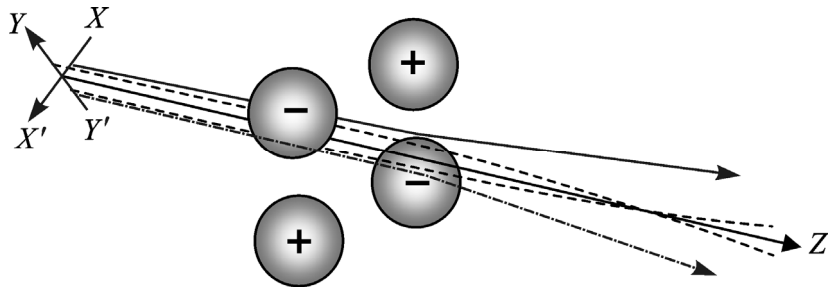


Рис. 10.44. Схема действия электростатического квадруполя на пучок заряженных частиц

Принцип работы такой линзы состоит в следующем. Предположим, что пучок электронов, имеющий круглое сечение, попадает в электростатическое поле, создаваемое с помощью четырех сферических электродов. Под действием электрического поля электроны притягиваются к сферическим электродам, находящимся при положительном потенциале (+), и отталкиваются от сферических электродов, находящихся при отрицательном потенциале (–). Следовательно, в квадруполе имеются плоскости собирающего и рассеивающего действия: для электронов, двигающихся в плоскости *XX′*, квадруполь ведет себя подобно рассеивающей линзе, а для электронов, двигающихся в плоскости *YY′* подобен собирающей линзе; для электронов, идущих в промежуточных плоскостях, эти два влияния складываются или, точнее, компенсируют друг друга.

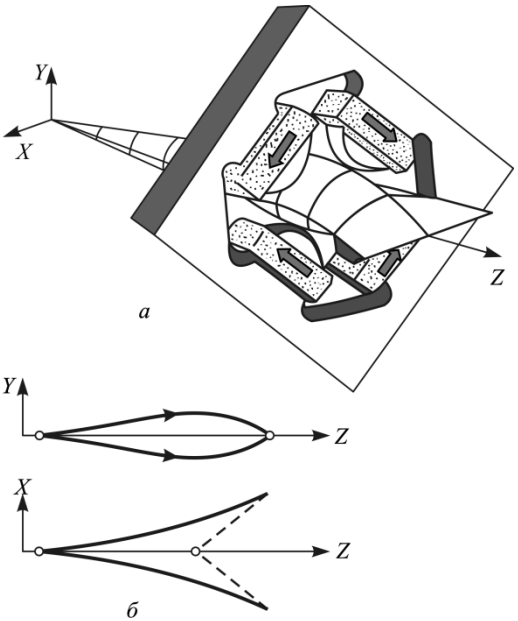


Рис. 10.45. Схема действия квадрупольной магнитной линзы:
а – стрелками указано направление токов в обмотках; *б* – формирование изображения – по *Y* – фокусируется; по *X* – расфокусируется (изображение мнимое)

Одиночный квадруполь не может создавать изображение точечного объекта в виде точки, так как он формирует линию. Чтобы получить точечное изображение, применяют две или более (например, четыре, шесть и т.д.) последовательно установленные квадрупольные линзы, суммарное действие которых позволяет получить точечное изображение.

На рис. 10.45 представлена схема формирования изображения с помощью магнитной квадрупольной линзы. Результат действия магнитной квадрупольной линзы на пу-

чок электронов аналогичен электростатической, представленной на рис. 10.30.

В настоящее время в электронных микроскопах применяются преимущественно магнитные квадрупольные линзы, которые имеют от четырех до двенадцати полюсов. Изменяя ток в отдельных обмотках полюсов, можно существенно скомпенсировать искажения изображения, возникшие в результате аберраций электронной линзы. Использование электростатических и магнитных квадруполей ограничено достаточно сложной их настройкой, поскольку траектория электронов в реальном поле более сложная. В этой связи в ряде приборов стали устанавливать высокочастотные линзы и корректирующие системы.

10.2. Автоэлектронный проектор

Поиск путей увеличения стабильности эмиссионных характеристик существующих типов катодов в электронных приборах, а также поиск новых типов электронных эмиттеров являются в настоящее время одной из центральных задач физической и технической электроники.

Весьма привлекательным представляется создание электронного эмиттера, для функционирования которого не требуется дополнительная энергия (см. п. 10.1.2). В этой связи использование холодной или автоэлектронной эмиссии из твердых тел, возникающей, когда у поверхности тела имеется сильное электрическое поле, является перспективным, так как такой автоэлектронный катод может иметь небольшое время разогрева, большую крутизну вольт-амперной характеристики, малые размеры при высокой плотности тока и т.п.

10.2.1. Механизм автоэлектронной эмиссии

Явление автоэлектронной эмиссии (АЭЭ) возникает при наличии у поверхности проводника внешнего электрического поля высокой напряженности порядка 10^7 В/см. Эмиссия электронов в этих условиях является результатом туннельного прохождения электронов твердого тела сквозь потенциальный барьер (рис. 10.46) на границе поверхность – вакуум и происходит в отсутствие энерге-

тических затрат на возбуждение электронов, свойственных другим видам электронной эмиссии.

Сила, удерживающая электрон на поверхности твердого тела, $F = e^2/4x^2$ при условии, что $x > a$, где a – параметр решетки. Работа выхода электрона для металлов $e\varphi = e^2/2a$. Приложенное внешнее электрическое поле влияет на потенциальный барьер двояко: во-первых, понижает его высоту и тем самым уменьшает работу выхода φ (эффект Шоттки) и, во-вторых, изменяет форму барьера, повышая его прозрачность. Плотность тока АЭЭ представляет часть плотности потока электронов n_e, падающих изнутри проводника на барьер, и определяется прозрачностью барьера D:

$$j = e\int n_e(\alpha)D(\alpha, E)\mathrm{d}\alpha\,, \qquad (10.66)$$

где α – доля энергии электрона, связанная с компонентом импульса, нормальным к поверхности проводника; E – напряженность электрического поля у поверхности.

Из формулы (10.66) следует, что плотность тока АЭЭ зависит от концентрации электронов в проводнике и их энергетического распределения, а также от высоты и формы потенциального барьера, определяющих прозрачность (см. рис.10.46).

Плотность тока насыщения автоэлектронной эмиссии оценивается как:

$$\boldsymbol{j} = (1 - \boldsymbol{R})\frac{4\pi \boldsymbol{e}\mathrm{k}^2\boldsymbol{m}}{\mathrm{h}}\boldsymbol{E}^2\mathbf{exp}\left(-\frac{\varepsilon_a - \boldsymbol{e}\mu}{\mathrm{k}\boldsymbol{T}}\right), \qquad (10.67)$$

где R – средний коэффициент отражения электронной волны от поверхностного барьера, ε_a – энергия электрона в вакууме вблизи поверхности, μ – электрохимический потенциал, $4\pi e\mathrm{k}^2 m/\mathrm{h}$ – универсальная постоянная.

Условием снятия потенциального барьера φна границе твердого тела при наличии внешнего электрического поля $E_{\text{вн.}}$ является равенство $E_{\text{вн.крит.}} = c_e\varphi^2/e$, где c_e – размерная константа. На практике $E_{\text{вн.крит.}} = (5 - 50) \cdot 10^6$ В/см. На основании измерений интенсивности АЭЭ и ее энергетического спектра определяется электронная структура поверхности металла или полупроводника. Наиболее развиты следующие методы диагностики поверхности: метод авто-

электронной работы выхода (АЭРВ), метод автоэлектронной микроскопии (АЭМ) и метод автоэлектронной спектроскопии (АЭС).

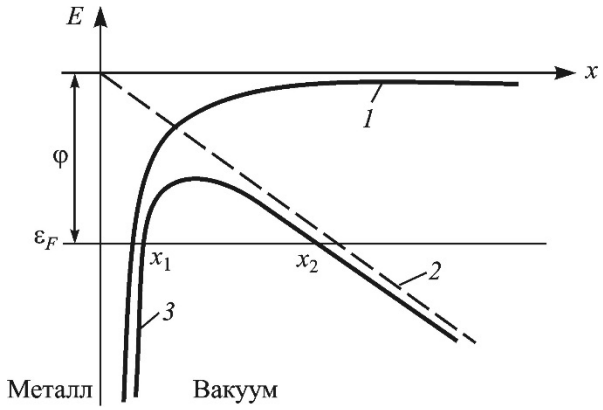


Рис. 10.46. Схема изменения потенциальной энергии электрона вблизи поверхности металла при $T = 0$ К:
1 – в отсутствие электрического поля; *2* – в однородном внешнем поле; *3* – суммарная потенциальная энергия электрона; x – расстояние от поверхности; $x_1 - x_2$ – ширина потенциального барьера при наличии поля

10.2.2. Теория предельного разрешения в электронном проекторе

Задачей теории является определение разрешающей способности проектора, т.е. определение наименьшей величины дуги на поверхности катода, когда две точки на концах дуги дают на экране проектора раздельные изображения с заданной степенью отчетливости. Иначе говоря, нужно определить, каков «круг рассеяния» каждой эмитирующей точки.

Диаметр круга рассеяния определяется величинами тангенциальных компонент начальных скоростей электронов (см. п. 10.1.5), а также дифракцией электронных волн.

Оценка углового (тангенциального) разрешения проводится следующим образом. Обозначим компоненты скорости электронов в металле через $\boldsymbol{v}_x$, $\boldsymbol{v}_y$, $\boldsymbol{v}_z$, (рис. 10.47), причем компонента $\boldsymbol{v}_x$ является нормальной к эмитирующей поверхности металла.

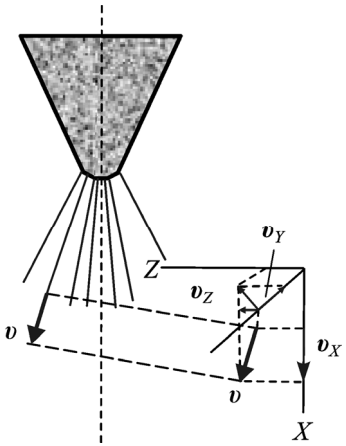


Рис. 10.47. Проекции скорости электронов, эмитированных из катода

Вычисление энергии электронов выполняется для трех случаев: $\varepsilon_x < \mu$, $\varepsilon_x = \mu$, $\varepsilon_x > \mu$, где μ – электрохимический потенциал, $\varepsilon_x = 0,5 m_e v_x^2$.

Для области значений энергии ε_x энергия, определяемая тангенциальной составляющей скорости электронов, равна:

$$\varepsilon_{yz} \approx \frac{4}{9}(\mu - \varepsilon_x) \text{ при } \varepsilon_x < \mu, \quad (10.68)$$

$$\varepsilon_{yz} \approx 0,956\,kT \text{ при } \varepsilon_x = \mu, \quad (10.69)$$

$$\varepsilon_{yz} \approx \frac{\pi kT}{4} \text{ при } \varepsilon_x > \mu. \quad (10.70)$$

Для указанных значений ε_x плотность тока автоэлектронной эмиссии:

$$j_{v_x} = eN(v_x)D(v_x, E)v_x dv_x, \quad (10.71)$$

где $N(v_x)dv_x$ – число электронов в 1 см^3, $D(v_x, E)$ –диаметр круга рассеяния на экране.

На рис.10.48 представлен график зависимости плотности автоэлектронного тока j_{V_x} от энергии электронов ε, обусловленной поперечной составляющей их начальной скорости, вычисленной при напряженности электрического поля $E = 4 \cdot 10^7$ В/см. Из представленной зависимости следует, что максимум эмиссии наблюдается при энергии 0,1–0,2 эВ, которая оценивается из выражения

$$\varepsilon_{\text{макс}} = 4,33 \cdot 10^{-9} \varphi^{0,5} \frac{E}{\theta_y}, \quad (10.72)$$

где θ_y – апертурный угол.

Из выражения(10.72) следует, что $\varepsilon_{\text{макс}}$ пропорциональна напряженности электрического поля E и работе выхода $e\varphi^{0,5}$.

Диаметр круга рассеяния D, образуемый на экране проектора эмитирующей точкой на поверхности острия в предположении, что электрическое поле в проекторе сферическое:

$$D = 2L\sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{макс}}}{eU}}, \qquad (10.73)$$

где L – расстояние от острия до экрана, U – анодное напряжение.

Таким образом, разрешающая способность (диаметр круга рассеяния, отнесенный к объекту):

$$\delta_{\text{tg}} = 2\omega r\sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{макс}}}{eU}}, \qquad (10.74)$$

где r – радиус острия, ω – фактор, учитывающий сокращение увеличения за счет отклонения напряженности электрического поля от сферической симметрии.

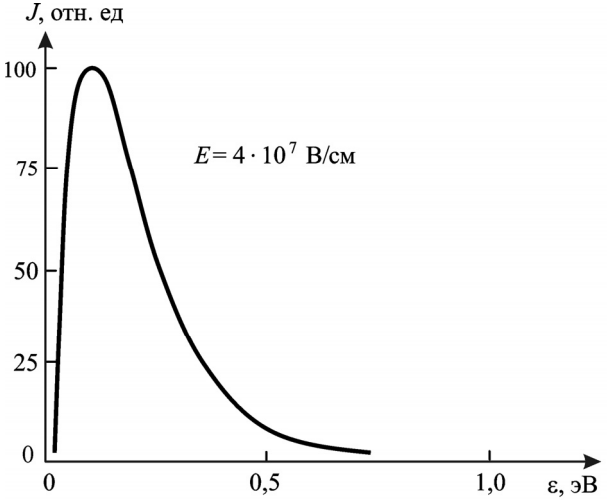


Рис.10.48. Распределение автоэлектронов по энергии

Относительная *разрешающая способность* электронного проектора с учетом апертурного угла дается выражением

$$\delta_{\text{tg}} = 1,31\cdot 10^{-4}\omega\sqrt{\frac{\beta\, r}{\theta(y)\sqrt{\varphi}}}, \qquad (10.75)$$

где β – фактор, учитывающий искажение электрического поля вблизи от острия катода, $Er = \beta U$.

Из выражения (10.75) следует, что разрешающая способность, определяемая поперечными компонентами скорости электронов, не зависит от приложенного напряжения.

Круг рассеяния, связанный с дифракцией электронов, оценивается из выражения

$$D_0 = \frac{\rho L}{\beta r}, \tag{10.76}$$

где ρ – область на поверхности острия катода.

При этом согласно соотношениям неопределенности средняя тангенциальная скорость υ_t приближенно равна $\upsilon_t = h/4\pi M\rho$, и к величине D_0 на экране добавлена величина $D = 2\upsilon_t \tau$, где τ – время пролета электрона до экрана. Таким образом,

$$\delta_{\text{дифр}} = D_0 + D = \frac{L}{\beta r}\left(\rho + \frac{\beta r < \lambda >}{2\pi\rho}\right), \tag{10.77}$$

где $<\lambda>$ – длина волны де Бройля, соответствующая средней энергии, приобретаемой электроном при движении на участке L (от катода к аноду).

Непосредственно из выражения (10.77) видно, что две малые области ρ и ρ^* на острие будут разрешены, если их расстояние друг от друга больше

$$\rho^* = \frac{\beta\, r < \lambda >}{2\pi\rho}. \tag{10.78}$$

Так, при $r = 3 \cdot 10^{-5}$ см; $\beta = 1{,}2$; $\lambda = 0{,}012$ нм, $\rho\rho^* = 6{,}88$ нм^2, т.е. две области протяженностью 0,83 нм каждая полностью разрешены, если расположены друг от друга на расстоянии $\geq 0{,}83$ нм.

Таким образом, основную роль в формировании величины разрешающей способности играет не дифракция, а поперечные компоненты начальных скоростей. На практике для расчета разрешающей способности часто пользуются формулой, учитывающей оба вклада δ_{tg} и $\delta_{\text{дифр}}$:

$$\boldsymbol{d} = \sqrt{\delta_{\mathbf{tg}}^2 + \delta_{\text{дифр}}^2} = \sqrt{\frac{5{,}35 \cdot 10^{-8}\boldsymbol{r}}{\varphi^{0,5}\ln\dfrac{4\boldsymbol{L}}{\boldsymbol{r}}} + \frac{11{,}5 \cdot \boldsymbol{r}^{0,6}}{\varphi^{0,8}}}. \tag{10.79}$$

10.2.3. Методы исследования с помощью автоэлектронной эмиссии

Автоэлектронная работа выхода. Значение потенциала φ определяется по току, возникающему при создании у поверхности эмиттера сильного ускоряющего электрического поля. Согласно теории Фаулера–Нордгейма с учетом эффекта Шоттки плотность эмиссионного тока определяется соотношением:

$$\boldsymbol{j} = 1{,}55 \cdot 10^{-6} \frac{\boldsymbol{E}^2}{\varphi} \exp\left[-\frac{6{,}86 \cdot 10^7 \varphi^{\frac{3}{2}} \theta(\boldsymbol{x})}{\boldsymbol{E}} \right], \qquad (10.80)$$

где $\theta(x)$ – табулированная эллиптическая функция Нордгейма, $x = 3{,}62 \cdot 10^{-4} E^{0,5} \varphi^{-1}$.

Работа выхода электронов – единственная постоянная вещества в уравнении,которая находится из графика зависимости $\lg(j/E^2) = f(1/E)$ по углу наклона, определяемому из выражения:

$$\frac{\mathrm{d}\lg(j/E^2)}{\mathrm{d}(1/E)} = -2{,}98 \cdot 10^7 \varphi^{\frac{3}{2}} S(x), \qquad (10.81)$$

где $S(x)$ – табулированная функция.

На практике измеряемыми параметрами являются приложенное к коллектору напряжение U и ток I. Эти величины связаны, соответственно, с напряженностью поля $U = \beta E$ и плотностью тока $I = js$, где β – фактор поля, s – площадь эмиттера. Реальное измерение дает зависимость $\lg(I/U^2) = f(1/U)$, наклон которой равен

$$\frac{\mathrm{d}\lg\left(\frac{I}{U^2}\right)}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{U}\right)} = -2{,}98 \cdot 10^7 \frac{\varphi^{\frac{3}{2}} s}{\beta}. \qquad (10.82)$$

Поскольку β и s не зависят от U, то определение работы выхода eφ зависит от возможности оценить фактор поля β.

Автоэлектронная микроскопия (АЭМ) позволяет получать качественную картину распределения φ на различных гранях чистого монокристаллического эмиттера и изучать изменения ее значения в

результате нагрева, напыления инородных атомов или адсорбции газов и других воздействий.

Автоэлектронная спектроскопия (АЭС) применяется для изучения главным образом электронных процессов, происходящих при взаимодействии с поверхностью металлов посторонних атомов или молекул, например при адсорбции. Так, энергетические распределения электронов, эмитированных при АЭЭ чистым острием и этим же острием, покрытым адсорбированной пленкой, различаются, т.е. в случае адсорбированной пленки появляются дополнительные пики интенсивности АЭЭ. Анализируя их, получают данные о возникновении локальной плотности электронных состояний на поверхности металла. Метод обладает высокой чувствительностью к изменению условий на поверхности, так как для изучения энергетического спектра адсорбированных атомов используются собственные электроны подложки, которые лежат в интервале энергий 1–2 эВ ниже уровня Ферми в металле. Поэтому АЭС используется для обнаружения и определения характеристик поверхностных состояний и валентных состояний электронов структуры адсорбат – подложка вблизи уровня Ферми. АЭС применяется также для изменения энергетической щели и изучения распределения плотности состояний в сверхпроводниках.

Дополнительные возможности изучения электронной структуры металлов открывает сочетание АЭС с фотоэмиссионной спектроскопией. Поскольку внешний фотоэффект состоит из эмиссии электронов через потенциальный барьер на поверхности, то изменение высоты этого барьера в результате наложения сильного электрического поля или адсорбции атомов определенного сорта должно привести к изменению величины фототока. Существенно повлиять на высоту барьера электрическим полем можно лишь при очень больших напряженностях E последнего, свойственных конфигурациям электродов, применяемых в автоэлектронных приборах. При этом образец, выполненный в виде острия, облучается монохроматическим пучком квантов, а развертка по энергии (по глубине зондирования) осуществляется за счет изменения значения E.

Для измерения фотоэмиссионных токов в присутствии токов, обусловленных АЭЭ и превышающих фототоки на 5–7 порядков, применяется модуляционный метод. Суть его в следующем: световой пучок прерывается с частотой порядка 1000 Гц, а переменный

фототок усиливается селективным узкополосным усилителем и выпрямляется фазочувствительным синхронным детектором. Наблюдаемые оптические переходы позволяют получать важную информацию о зонной структуре металла, из которого изготовлено острие. Дополнительное изменение φ за счет адсорбции, например, бария на вольфраме, позволяет расширить интервал измерения энергии и эффективно зондировать область непосредственно возле уровня Ферми, в отличие от обычных фотоэмиссионных измерений.

Импульсные методы в автоэлектронной микроскопии. В ряде работ исследователи применяют импульсный метод для снижения вклада эффектов, связанных с наличием больших постоянных электрических полей вблизи поверхности, возможной ионной бомбардировки, химических реакций с адсорбированными газами и т.п. При этом удается наблюдать образование «колец» в определенных направлениях. Частота следования колец растет с повышением температуры и падает с ростом диаметра эмиттера и телесного угла, занимаемого гранью. Процесс сильно зависит от чистоты поверхности.

Светлые кольца трактуются как эмиссия из атомных ступеней, окаймляющих грань, например (011). Вследствие поверхностной миграции и объемной диффузии атомы, составляющие ступеньку, уходят внутрь решетки, а при высоких температурах частично испаряются.

Наблюдения адсорбции веществ на катодах. По автоэмиссионным изображениям возможно изучение адсорбции атомов веществ на поверхности катодов. Этот метод позволяет выявлять особенности адсорбции, её связь с кристаллографией образца материала катода. При анализе изображений необходимо учитывать влияние неоднородности электрического поля или присутствие неконтролируемых примесей, например, кислорода. Рассмотрим примеры изучения адсорбции.

Торий на вольфраме. Адсорбированный слой тория на поверхности вольфрама получают как с помощью диффузии тория на поверхность острия, изготовленного из торированного вольфрама, так и напылением тория на поверхность чистого вольфрамового острия.

На рис. 10.49,*а* показана картина, полученная после прокалки острия из торированного вольфрама при 2000 К в течение 10 мин. На поверхности вольфрамового острия выступили восемь симметрично расположенных ярких пятен тория. В центре находится грань (100). Центральные яркие пятна – грани (311), $(31\bar{1})$, $(31\bar{1})$ и $(3\bar{1}\bar{1})$. Периферические пятна треугольного вида – грани (111), $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$. Дальнейший прогрев в течение двух часов при 1800 К приводит к стационарной картине (рис. 10.49,*б*), соответствующей оптимальному покрытию торием, с минимальной средней работой выхода $\varphi = 2{,}63$ эВ. В центре та же грань (100). К аналогичному результату приводит напыление тория на первоначально холодное вольфрамовое острие с последующим нагревом последнего до 1370 К и выдержкой при этой температуре – 5 мин (рис. 10.49,*в*), в центре грань (011).

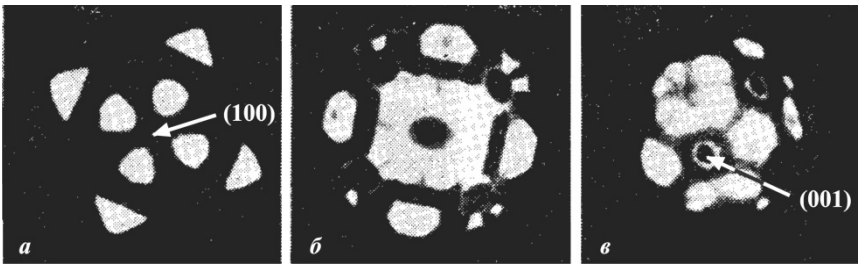


Рис.10.49. Эмиссионные картины адсорбции тория на вольфраме:
а – диффузия тория из торированного вольфрама $T = 2000$ К; *б* – длительный прогрев $T = 1800$ К; *в* – перераспределение тория, нанесенного испарением на вольфрам, $T = 1370$ К

Калий на вольфраме. Интересной особенностью адсорбции калия на вольфраме является его способность достраивать отдельные грани вольфрама (100) и (111) и переводить монокристалл вольфрама из округленной формы в перестроенную. Так же, как и натрий, калий адсорбируется вокруг граней (011) (рис. 10.50,*а*), но способен образовывать и относительно однородные слои. Поверхностная миграция, по-видимому, также начинается при низкой температуре. Полное испарение калия наступает при 1000 – 1100 К. Минимальная средняя работа выхода 1,64 эВ.

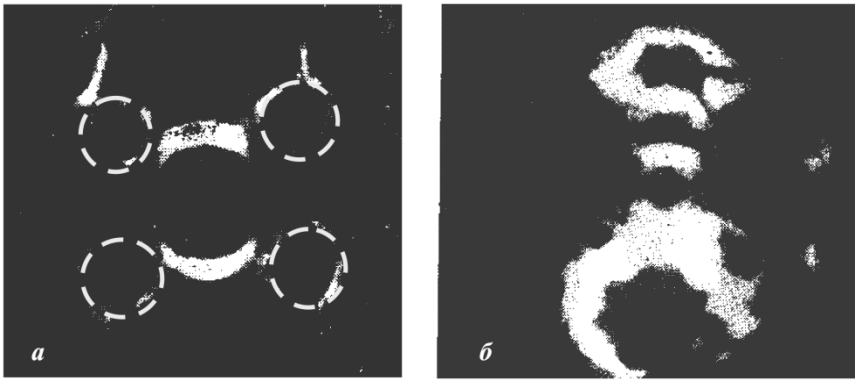


Рис. 10.50. Эмиссионные картины адсорбции калия (*а*) и кислорода (*б*) навольфраме

Кислород на вольфраме. Адсорбция кислорода на вольфраме характеризуется сильными адсорбционными связями. Работа выхода повышается в среднем до 6 эВ. Полное удаление кислорода возможно лишь при нагреве острия до 1300 К. Типичная эмиссионная картина адсорбции кислорода изображена на рис. 10.50,*б*.

Грань (011) соединяется с гранями (112) (и им симметричными) темными дорожками («кислородный крест»), и вся картина бледнеет. При повышенных температурах можно наблюдать самые разнообразные адсорбционные картины, характерной особенностью которых является расширение темной области «креста». При некоторой критической температуре эмиссионная картина существенно изменяется, и общая эмиссия электронов возрастает, что связывают с частичным испарением кислорода.

Поверхностная миграция атомов. Процесс поверхностной миграции изучается по изменению величины автоэлектронного тока при фиксированном напряжении между анодом и катодом, который зависит от радиуса острия. Например, для вольфрама установлено, что для изменения радиуса острия на величину 2–10 нм при 2700 К требуется 30 с, а при 1850 К – 20 ч, и общее количество мигрировавших атомов подчиняется $N = 5 \cdot 10^{24} \exp(-106500/\mathrm{R}T)$, т.е. энергия активации процесса поверхностной миграции несколько меньше половины теплоты испарения вольфрама. Наличие поверхностной миграции определяет нижний предел радиусов острий из чи-

стых металлов (не меньше 10 нм), так как при нагревании радиус острия увеличивается до 50–100 нм.

В экспериментах обычно считается, что угол конуса острия остается неизменным, а температура измеряется на конической части острия с помощью микропирометра (на расстоянии ~0,5 мм).

Для расчетов истинную форму острия аппроксимируют какой-либо правильной формой (сфера, гиперболоид вращения), позволяющей из теории потенциала найти распределение электрического поля. Например, для часто применяемой гиперболической аппроксимации, когда острие представляется в виде гиперболоида вращения, а анод – в виде плоского диска (рис. 10.51) с хорошим приближением напряженность электрического поля вблизи поверхности острия $E \sim R_{\text{л}}^3$ при условии $R << L$ дается выражением

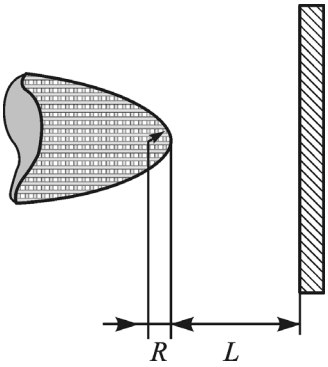


Рис. 10.51. Гиперболическая форма острия

$$E = \frac{2U}{R \ln \dfrac{4L}{R}}, \qquad (10.83),$$

где L – расстояние от острия до анода, R – радиус кривизны острия, U – приложенное напряжение.

10.2.4. Приборы с использованием автоэлектронной эмиссии

Существует целый ряд приборов, работающих на принципе получения и анализа автоэмиссии электронов. Одним из таких приборов является электронный проектор (ЭП), разработанный Ю. Мюллером (рис. 10.52). Для получения чистой поверхности эмиттера в ЭП поддерживается сверхвысокий вакуум ($p < 10^{-6}$ Па). Разность потенциалов прикладывается между катодом и анодом. Острие изготавливается из проволоки специальной обработкой (например, химическим или электрохимическим травлением). В результате прогрева изготовленного острия в измерительном приборе происходит сглаживание и округление его вершины, при этом радиус

кривизны R колеблется в пределах 10–100 нм. Наибольшие напряженности поля возникают у вершины острия, являющегося источником почти всего тока АЭЭ. Значение E из-за малого (по сравнению с расстоянием до анода) R не зависит от формы и положения анода и определяется отношением U/R и поэтому при $U = 10^3$–10^4 В можно достичь напряженности электрического поля $E = 10^6 – 10^7$ В/см. Применение таких приборов ограничено исследованием материалов в форме острия, которые выдерживают без разрушения воздействие электрических полей требуемой электрической мощности (обычно это тугоплавкие металлы). Конструкция простейшего ЭП представлена на рис. 10.52. Этот прибор в отличие от электронных микроскопов не имеет фокусирующих линз, и изображение изучаемой поверхности в автоэлектронах получают на люминесцентном экране ЭП.

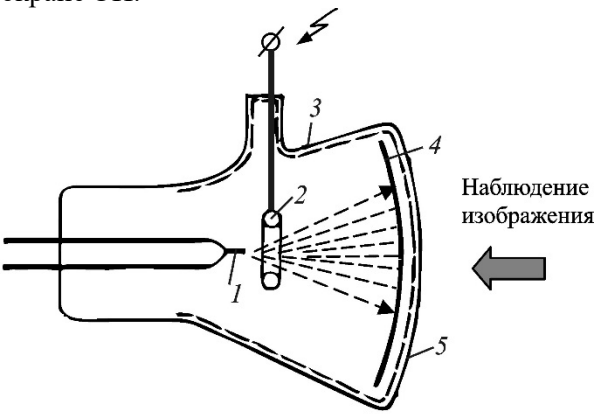


Рис. 10.52. Электронный проектор Мюллера:
1 – эмиттер; *2* – анод; *3* – токопроводящее покрытие; *4* – люминофор; *5* – прозрачный корпус проектора

При соответствующей разности потенциалов между анодом и катодом в вакууме ($p = (1 – 10) \cdot 10^{-8}$ Па) наблюдается ток АЭЭ. Все приложенное напряжение сосредоточено практически вблизи поверхности эмиттера, и векторы напряженности перпендикулярны к поверхности острия. Поэтому автоэлектроны приобретают скорости, направленные также перпендикулярно к элементам поверхности эмиттера, и распространяются прямолинейно от острия к стенкам колбы в виде пучков электронов. При одинаковой плотности тока АЭЭ со всех элементов эмитирующей поверхности острия свечение люминофора будет равномерным. Если с различных элементов поверхности острия формируются потоки электронов не-

одинаковой плотности, например, из-за различия в этих элементах или из-за различной кривизны, то яркость свечения соответствующих участков экрана отличается.

Поскольку угловые размеры области на поверхности острия и соответствующей ей области на экране почти равны, то линейные размеры их относятся как R/L, где R – радиус острия; L – расстояние от него до экрана. Таким образом, спроектированная пучками электронов на экран картина распределения АЭЭ острия увеличена на нем в L/R раз. Например, при $R = 10$ нм и $L = 10$ см *увеличение* равно $M = 10^7$. Реальное увеличение в ЭП ограничено разрешающей способностью и зависит от дифракции электронов на малых участках поверхности острия, а также от разброса электронов по тангенциальным составляющим скорости. При наиболее благоприятных условиях диаметр наименьшего кружка рассеяния на экране соответствует 1,0–2,0 нм на острие.

Измерение токов автоэлектронной эмиссии. Токи АЭЭ определяются с помощью метода зондирующего отверстия. Сущность метода заключается в том, что из полного потока автоэлектронов выделяют, например, диафрагмами отдельные пучки, идущие с определенных участков эмиттера. Измеряя токи в этих пучках, получают количественную характеристику распределения плотности тока, а, следовательно, и работу выхода φ по поверхности острия. Существует несколько способов выведения зондирующего отверстия под изображение определенного участка поверхности эмиттера, в том числе различных граней монокристалла: смещение экрана, применение подвижного острия, смещение изображения магнитным полем, использование в качестве коллектора электронов металловолоконной шайбы, применение поворотных дисков с отверстиями.

На рис. 10.53 представлена более сложная конструкция электронного проектора, в котором анод выполнен в виде диска с отверстиями. Высоковакуумные вводы позволяют прогревать образец пропусканием через него электрического тока. Температура образца контролируется по изменению электросопротивления.

В качестве люминесцентного экрана использован дискообразный анод *12*, на поверхность которого нанесен люминофор. Под анодом располагается нижний диск. Диски проворачиваются вокруг оси и имеют ряд отверстий диаметром 1 мм, центры которых

расположены на расстоянии 1,2 мм друг от друга, и размещены по спиралям, идущим от центра к периферии.

Диски устанавливаются так, что направление их спиралей противоположно и при противоположном вращении только одна пара отверстий оказывается соосной и смещается от центра дисков к периферии. Это и позволяет пропускать поток электронов с заданного участка образца на коллектор *9*.

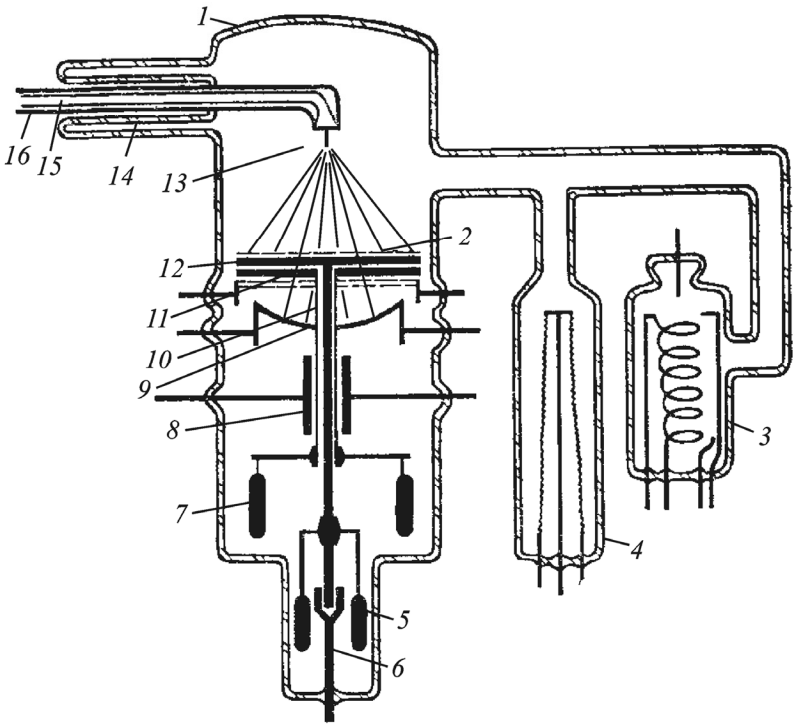


Рис. 10.53. Схема электронного проектора для измерения тока автоэлектронной эмиссии и работы выхода:
1 – стеклянная колба; *2* – люминофор (экрана); *3* – манометрическая лампа; *4* – титановый геттер; *5*, *7* – толкатели; *6* – подпятник; *8* – направляющая втулка нижнего диска; *9* – сферический коллектор электронов; *10* – экранирующая сетка; *11* – нижний диск; *12* – верхний диск-анод; *13* – образец-острие (катод); *14* – ножка; *15* – дополнительные вводы; *16* – молибденовые электрические вводы

После установки нового образца ЭП откачивается на вакуумном посту до давления $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ Па, затем отпаивается, и дальнейшая откачка до давления $1{,}33 \cdot 10^{-8}$ Па производится распылением титанового геттера манометрической лампы, служащей также для измерения вакуума.

Если на данном приборе измеряется работа выхода φ для выбранной грани острия, то верхний и нижний диски заземляются, а коллектор соединяется с усилителем постоянного тока. Это дает возможность определять зависимость тока коллектора от потенциала острия. Точность измерения работы выхода составляет ≈ 0,05 эВ.

10.3. Автоионная микроскопия

10.3.1. Механизм образования изображения в автоионном микроскопе

Метод автоионной микроскопии (АИМ) основан на автоионизации атомов формирующего изображение газа вблизи поверхности образца, находящегося в электрическом поле. Вероятность прямой ионизации газа в электрическом поле может быть высокой, если на расстояниях, соизмеримых с размерами атомов (молекул) газа, создать падение потенциала, близкое к *потенциалу ионизации* этой частицы. Напряженность такого поля должна быть очень большой – $(2–6) \cdot 10^8$ В/см на расстояниях 0,5–1 нм от поверхности острия при достаточно малом радиусе кривизны поверхности $R_{сф}$ = 10–100 нм (рис. 10.54).

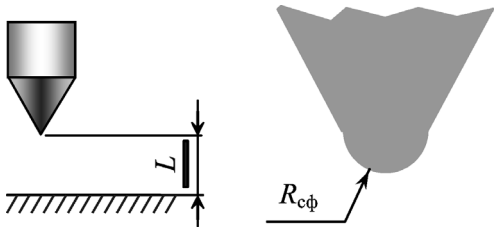


Рис. 10.54. Схема формирования электрического поля высокой напряженности вблизи поверхности острия ($E_1 = U/L$, $E_2 \approx U/R_{сф}$, $E_2 >> E_1$)

Атом газа, формирующего изображение, ионизуется на некотором расстоянии от поверхности путем туннелирования его валентных электронов в металл. Механизм этой ионизации обусловлен изменением потенциала поверхности и атома газа в присутствии сильного электрического поля. Свободный атом газа можно рассматривать как потенциальную яму, в которой удерживается электрон (рис. 10.55).

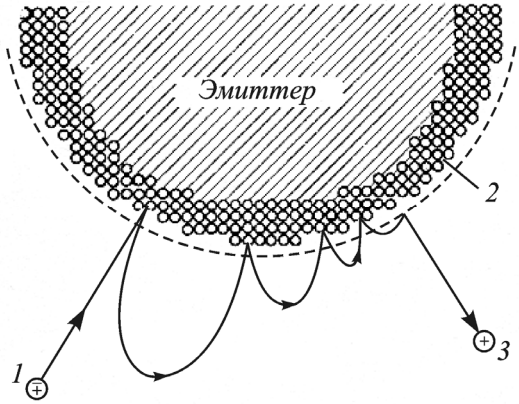


Рис. 10.55. Схема процесса ионизации атома газа вблизи острия:
1 – атом газа; *2* – зона ионизации; *3* – ионизованный атом газа

В этом состоянии энергетический уровень электрона находится ниже нуля на величину eU_i, (U_i – потенциал ионизации атома). Для того чтобы возбудить электрон и ионизовать атом, необходима энергия, равная энергии ионизации. В электрическом поле высота потенциального барьера за счет внешнего поля снижается, и туннелирование электрона возможно с большой вероятностью.

Ионизация в этом случае происходит только тогда, когда напряженность электрического поля приводит к уменьшению ширины потенциального барьера до величины, соизмеримой с длиной дебройлевской волны электрона внутри металла.

Если атом газа находится вблизи поверхности металла (рис. 10.56), то высота потенциального барьера снижается еще более. Расстояние $x_{кр}$ от поверхности, на котором атом еще в состоянии ионизоваться, определяется условием превышения энергии основного состояния атома над уровнем Ферми металла.

Это критическое расстояние можно определить следующим образом: $x_{кр} \approx (eU_i - \varphi)/eE$, где $E \approx U/5R_{сф}$. Например, гелий (eU_i = = 24,5 эВ) ионизуется у поверхности вольфрама (φ = 4,5 эВ) в поле с $E = 5 \cdot 10^8$ В/см, что соответствует $x_{кр}$ = 0,4 нм.

Вероятность ионизации атома равна произведению вероятности проникновения электрона сквозь потенциальный барьер D на частоту f, с которой он взаимодействует внутри атома ($p = D \cdot f$). Полагают, что частота f имеет следующие значения: водород – $4{,}1 \cdot 10^{16}$, гелий – $2{,}4 \cdot 10^{16}$, аргон – $1{,}5 \cdot 10^{16}$ Гц. Максимальная прозрачность барьера $D(x_{кр})$ определяется выражением, полученным в рамках ВКБ-приближения (Вентцель, Крамерс, Бриллюэн):

$$D(x_{кр}) = \exp\left[-4{,}55 \cdot 10^7 \cdot \left(U_i - 7{,}60 \cdot 10^{-4} E^{0,5}\right)^{0,5} \frac{eU_i - \varphi}{eE}\right]. \quad (10.84)$$

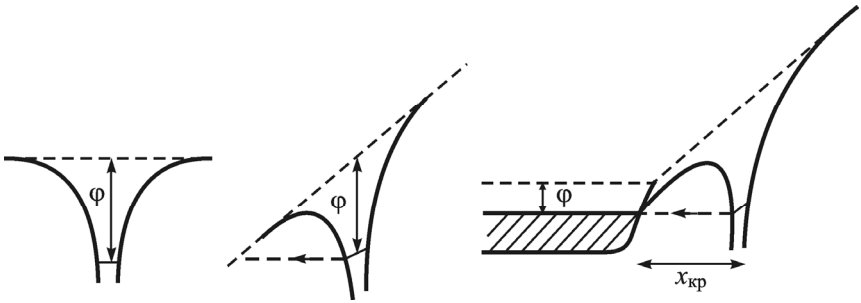


Рис. 10.56. Схемы потенциальных полей, в которых находится электрон атома газа в процессе ионизации: *а* – в отсутствие поля; *б* – во внешнем поле; *в* – вблизи поверхности металла с работой выхода φ

Время жизни, при котором атом находится в предионизационном состоянии, выражается соотношением $\tau = Df^{-1}$. Вероятность ионизации за отрезок времени t определяется выражением $P(t) = 1 - \exp(-t/\tau)$, а полный ионный ток $I = eNP$, где N – число атомов газа, попадающих на острие в единицу. времени.

Ионный ток можно определить также из оценки потока газа $j_г$ на сферический кончик острия эмиттера, который зависит от давления рабочего газа p:

$$j_г \approx R_{сф} \frac{PE}{kT} \sqrt{\frac{2\pi\alpha}{m}}, \quad (10.85)$$

где m – атомная масса молекулы газа, E – напряженность электрического поля вблизи поверхности сферы на расстоянии $x_{кр}$, α – поляризуемость молекулы (атома) газа.

Важными понятиями в автоионной микроскопии являются: *поле наилучшего изображения* и *напряжение наилучшего изображения*, которым соответствует наилучший контраст. При достаточно высоких электрических полях протекают процессы десорбции, которые позволяют реализовать следующие режимы работы ионного проектора:

- ионизация и устранение загрязнений, адсорбированных оксидов с поверхности острия;
- сглаживание выступов и неровностей, создающее образец с регулярной гладкой формой;
- контролируемое удаление атомных слоев, позволяющее исследовать пространственное строение атомной структуры материала образца.

Увеличение изображения оценивается так же, как в электронном проекторе, т.е. $M = LR_{сф}^{-1}$.

Разрешение в ионном проекторе связано с несколькими параметрами: температурой изображающего газа, ограничениями, налагаемыми дебройлевской волной изображающей частицы и тем обстоятельством, что в процессе увеличения изображение сферической поверхности переносится на плоскость, т.е. неизбежны искажения:

$$\delta = \delta_0 + \left[4\sqrt{\frac{\beta^2 R_{сф} \hbar^2}{2k_0 emE}} + 16\left(\frac{\beta^2 R_{сф} kT}{k_0 eE} \right) \right]^{0,5}, \qquad (10.86)$$

где δ_o – минимальный диаметр пятна эмиссии иона, β – коэффициент сжатия изображения, k_0 – геометрический фактор.

10.3.2. Конструкция автоионного микроскопа

На рис. 10.57 представлена наиболее простая схема автоионного микроскопа (АИМ), которая состоит: из эмиттера, закрепленного в стеклянном корпусе и охлаждаемого жидким азотом; экрана, покрытого люминофором. В качестве усилителя яркости используется микроканальная пластина, преобразующая ток ионов в увели-

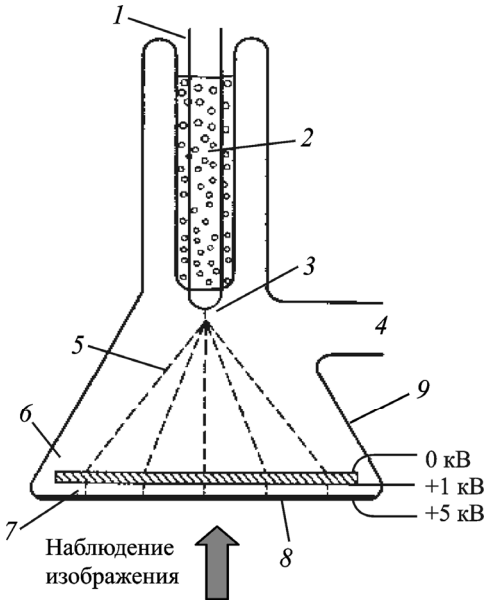


Рис. 10.57. Схема АИМ с усилителем яркости: *1* – корпус эмиттера; *2* – охладитель с жидким азотом; *3* – острие эмиттера; *4* – вакуумопровод; *5* – траектория ионов; *6* – микроканальная пластина; *7* – люминофор; *8* – экран; *9* – стеклянный корпус

ченный поток электронов на люминофор с помощью приложенной разности потенциалов к пластине (1 кВ) и между пластиной и экраном (5 кВ). Для работы автоионного проектора необходимо поддерживать давление остаточных газов на уровне 10^{-6}–10^{-8} Па. Однако более жесткие условия к давлению остаточных газов предъявляет микроканальная пластинка, так как ее коэффициент усиления тока ионов и стабильная работа требуют создания сверхвысокого вакуума, где должно быть снижено до минимума присутствие паров воды и масел.

Основным недостатком такой конструкции проектора является невозможность замены эмиттера и удаления атомных слоев на поверхности острия с целью изучения их распределения в приповерхностном слое сферической части эмиттера. Поэтому конструкции такого типа АИМ в настоящее время находят ограниченное применение.

Более совершенной является схема АИМ, представленная на рис. 10.58. Ионный проектор этого типа позволяет проводить замену острия эмиттера, т.е. изучать в одном приборе свойства различных металлов. При необходимости в нем можно проводить обработку ионным пучком поверхности сферы острия с целью ее очистки от адсорбированных атомов или удаления части атомов металлов. Для этого к проектору присоединен источник ионов H^+ с системой ускорения ионов до 20 кэВ и магнитным сепаратором.

Ток ионов, а, следовательно, и скорость распыления острия контролируется с помощью цилиндра Фарадея.

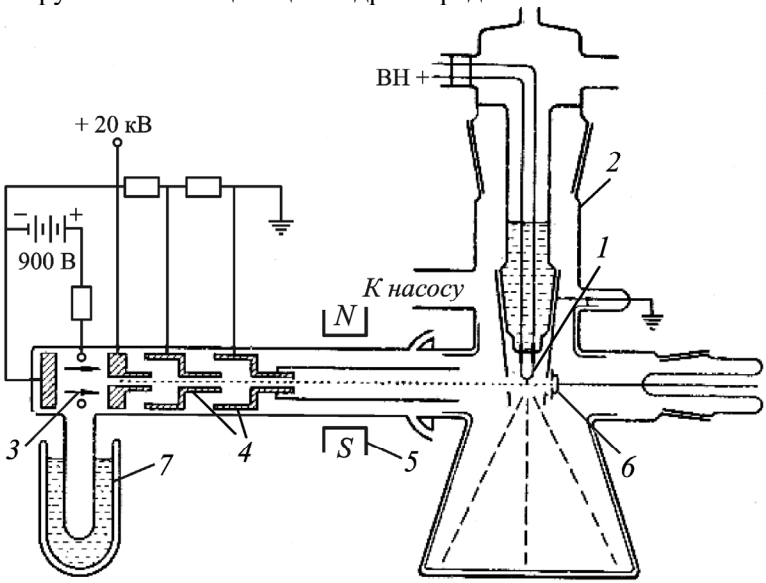


Рис. 10.58. Схема ионного проектора со сменным эмиттером и ионной пушкой:
1 – эмиттер; *2* – стеклянный корпус; *3* – источник ионов;
4 – ускорительная секция; *5* – магнитный сепаратор; *6* – цилиндр Фарадея;
7 – система охлаждения газа

В качестве примера на рис. 10.59 представлена конструкция ионного проектора с металлическим корпусом, состоящая из сменного эмиттера *1*, температура которого измеряется термопарным преобразователем через вакуумные вводы; устройства крепления, юстировки, системы охлаждения эмиттера и рабочего газа *15*, системы поддержания высокого вакуума, системы регистрации изображения *12*. В связи с использованием в проекторе металлического корпуса для получения высокого вакуума предусмотрен прогрев всего устройства до температуры 723 К с помощью съемной электрической печи.

Вакуумное уплотнение фланцевых соединений обеспечивается применением в качестве уплотнителя медных прокладок. Поддержание высокого вакуума в проекторе $p < 5 \cdot 10^{-7}$ Па обеспечивается работой цеолитового и магниторазрядного насосов. Применение

металлического корпуса в ионном проекторе позволяет существенно экранировать воздействие внешнего электрического поля, что улучшает качество изображения и повышает удобство работы по сравнению с использованием проекторов из стекла.

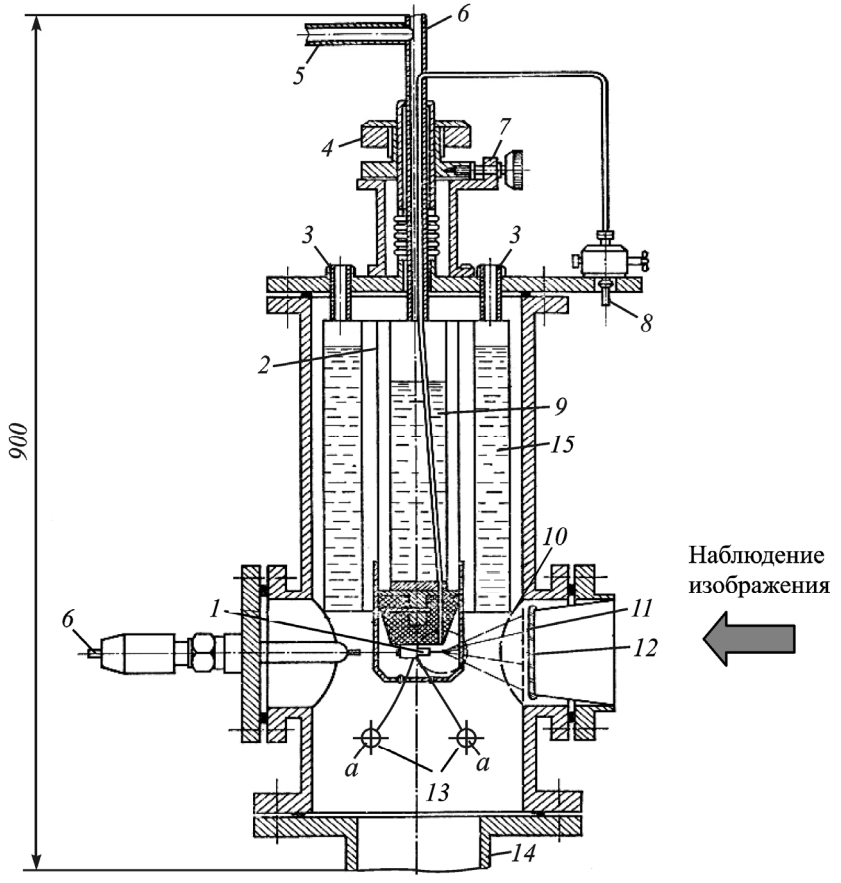


Рис. 10.59. Конструкция металлического высоковакуумного АИМ:
1– охлаждаемый сменный эмиттер; *2* – вакуумный экран; *3* – патрубки для заливки жидкого азота; *4* – юстировочный винт; *5* – патрубок для заливки жидкого азота; *6* – высоковольтный ввод; *7* – юстировочный винт; *8* – штуцер подачи рабочего газа; *9* – жидкий азот; *10* – сетка 1; *11* – сетка 2; *12* – люминесцентный экран; *13* – электрические вводы термопары; *14* – вакуумопровод; *15* – резервуар с жидким азотом

Принцип работы АИМ с атомным зондом. При решении ряда исследовательских задач на АИМ возникает необходимость определения типа атомов, находящихся на поверхности острия. Для этого разработан АИМ с атомным зондом, в основу работы которого положена возможность определения массы иона по времени движения на фиксированном участке длины L – «пространства дрейфа» (рис. 10.60).

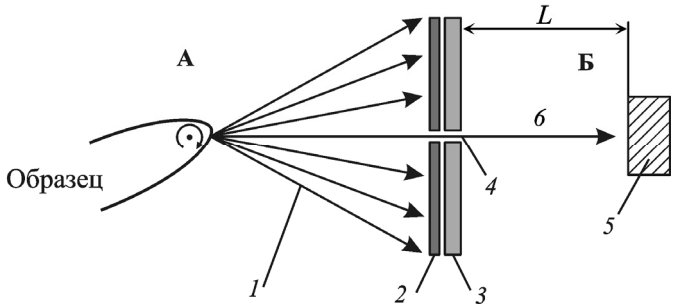


Рис. 10.60. Принципиальная схема атомного зонда:
А – камера ионного проектора; *Б* – камера масс-спектрометра; *1* – траектория движения ионов изображающего газа и вырванных из поверхности эмиттера ионов металла; *2* – усилитель яркости; *3* – экран, покрытый люминофором; *4* – зондовое отверстие; *5* – детектор ионов; *6* – «пространство дрейфа»

В этом случае в качестве анализируемых ионов используются ионизованные атомы материала эмиттера, которые могут избирательно получены от различных участков сферической части острия эмиттера. Для этого в конструкции ионного проектора предусмотрена возможность перемещения образца – эмиттера, что позволяет смещать всю картину изображения. При совмещении выбранного участка изображения с зондовым отверстием ионный проектор переводится в режим «испарения полем». Для этого на эмиттер подается дополнительный потенциал (до 30 кВ) на время порядка нескольких микросекунд. В результате действия импульсного электрического поля ионы материала вырываются из поверхностного слоя, и формируется их поток на экран.

В области зондового отверстия *4* ионы беспрепятственно проходят через отверстие и попадают в «*пространство дрейфа*» *6*. Время, за которое ионы проходят участок длиной L и попадают в детектор, связано с энергией и массой ионов следующим образом:

$$t = L\sqrt{\frac{m_i}{2E_i}} = L\sqrt{\frac{m_i}{2eU}}, \qquad (10.87)$$

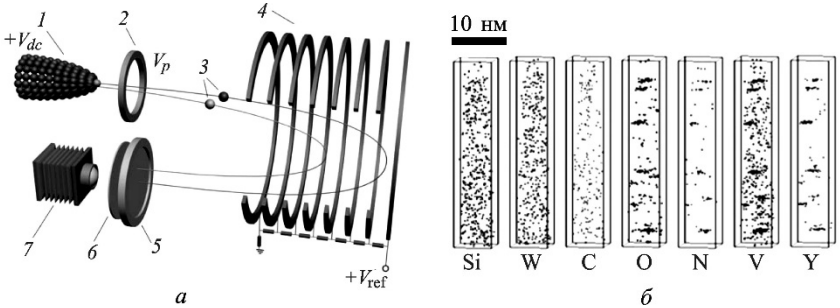
где m_i – атомная масса иона, E_i – энергия иона, U – потенциал ускорения, отрывающий ион от острия.

Откуда масса иона определяется как:

$$m_i = \frac{1}{L^2} 2eUt^2, \qquad (10.88)$$

т.е. с увеличением массы иона время дрейфа увеличивается пропорционально $m_i^{0,5}$. Обычно разрешающая способность времяпролетного анализатора находится на уровне $m_i/\Delta m$ = 50–100 единиц и зависит как от длины дрейфа L, так и от соотношения между длительностью импульса $t_и$ дополнительного потенциала и разрешением по времени регистрации τ, которое, в свою очередь, определяется тепловой скоростью ионов и параметрами электронной схемы.

Конструкция атомного зонда. Принципиальная схема и принцип работы оптического томографического атомного зонда (ОТАЗ) представлены на рис. 10.61,*а*. На образец *1* подается постоянное напряжение V_{dc} в несколько киловольт, для испарения атомов исследуемого вещества на кольцо *2* подается импульсное напряжение V_p с частотой 2 кГц и длительностью несколько наносекунд. После подачи высоковольтного импульса происходит испарение полем ионов *3* с поверхности исследуемого образца, в этот же момент запускается отсчет времени. Каждый ион в зависимости от своей массы, энергии и точки испарения летит по своей траектории на детектор, который представляет собой комбинацию микроканальной пластины *5*, системы стрипов и люминофора *6,* цифровой CCD-камеры *7*. При попадании иона на детектор происходит определение времени пролета и регистрируется место, куда попал ион. По этим данным определяются отношение массы к заряду (соответственно, химическая природа атома) и положение иона в момент отрыва с поверхности образца. Обработка данных эксперимента проводится на рабочих станциях с использованием специальных программ, восстанавливающих исходную 3D структуру испаренного образца (рис. 10.61,*б*) и анализирующих особенности расположения атомов, например, поиск различных выделений.



а *б*

Рис. 10.61. Принципиальная схема работы ОТАЗ (*а*) и распределение химических элементов в образце стали (*б*)

1 – образец, *2* – контр-электрод, *3* – испаренные атомы (ионы), *4* – рефлектрон, *5* – микроканальные пластины, *6* – люминесцентный экран, *7* – CDD камера

Приготовление образцов для исследований. Приготовление образцов для исследований методом автоионной микроскопии является наиболее важным этапом. Применяемые при этом методики подготовки и заострения близки методикам, применяемым для изготовления образцов в электронных проекторах и в просвечивающей электронной микроскопии. Лучшей исходной формой для приготовления образцов служат проволока диаметром 0,1–0,3 мм или заготовки от листа, имеющие квадратное сечение со стороной 0,1–0,3 мм. Основой операции заточки является электрохимическая полировка материала в соответствующих электролитах.

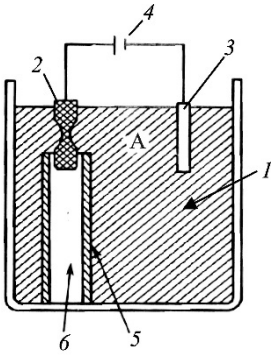


Рис. 10.62. Схема заточки образцов для исследований методом автоионной микроскопии:
1 – электролит; *2* – проволока-заготовка (анод); *3* – электрод (катод); *4* – источник электропитания; *5* – капилляр; *6* – воздушный столб

На рис. 10.62 представлена схема заточки проволочки, состоящая из ванночки, залитой электролитом; проволоки-заготовки, к которой подается положительное напряжение; катода, изготавливаемого из Au или Pt; стабилизированного источника электропитания; капилляра, заполненного воздухом. В процессе электрополировки происходит преимущественное растворение материала проволочки в области сужения, указанной на рис. 10.62.

В момент утонения участка проволоки нижняя часть падает в капилляр, заполненный воздухом. Если поверхность полученного острия имеет дефекты или недостаточно малый радиус скругления ($R_{сф}$ = 10 – 100 нм), процесс заточки проводится отдельно для каждой половинки проволоки. При этом могут быть использованы другие методы (например, плазменная или ионно-плазменная обработка).

10.3.3. Применение АИМ в материаловедении

АИМ применяется для изучения атомной структуры чистых металлов и сплавов. Наиболее полно возможности метода проявляются при исследовании точечных дефектов (рис. 10.63).

В основе интерпретации изображения на люминесцентном экране, положено следующее предположение. Поскольку в области «выступов» на поверхности острия напряженность электрического поля достигает величин 10^8 В/см и более, то этого достаточно для эффективной ионизации атомов рабочего газа и образования под действием ускоренных ионизированных атомов свечения люминофора.

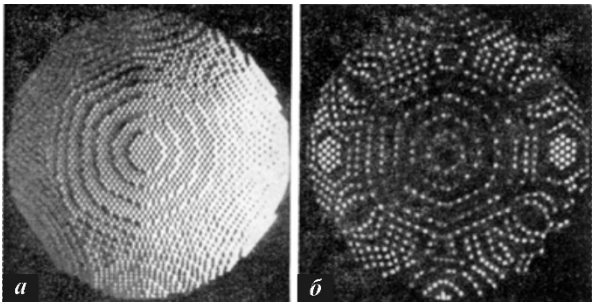


Рис. 10.63. Шаровая модель объемоцентрированного куба (*а*), фотография изображения в ионном проекторе (*б*)

В случае образования «ямок» на поверхности острия картина формирования изображения противоположная, т.е. ионизации атомов рабочего газа не происходит, и на экране образуются темные области. Увеличение в АИМ достигает величин $M = 10^5 – 10^6$, поэтому получаемое изображение позволяет изучать на атомном уровне практически все существующие дефекты кристаллической структуры (например, единичные точечные дефекты – вакансии, собственные и примесные атомы).

На рис. 10.64 представлены фотографии автоионного изображения никелевого сплава, иллюстрирующие появление вакансии в момент удаления монослоев.

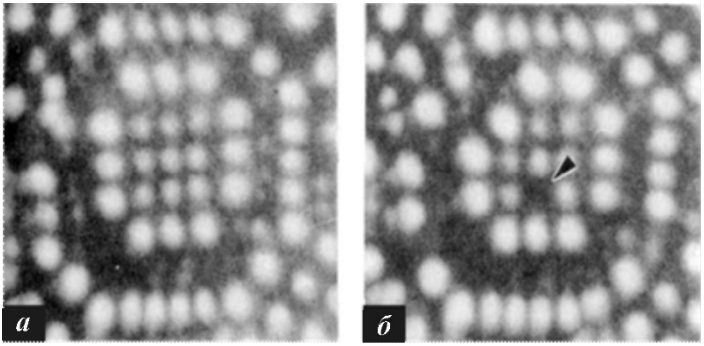


Рис. 10.64. Фотографии автоионного изображения поверхности образца упорядоченного интерметаллического сплава Ni_7Zr_2 в режиме «испарения полем»: *а* – в начале испарения; *б* – в момент появления вакансии

Момент выявления чужеродных атомов в монослое Ni–Mo сплава представлен на рис. 10.65. С помощью АИМ можно получить важные сведения о структуре границ зерен, дефектах упаковки, двойниковых границах, сегрегации примесей на этих дефектах, характере их взаимодействия с другими несовершенствами кристалла. К поверхностным процессам, изучаемым с помощью АИМ, принадлежат поверхностная диффузия, начальные стадии адсорбции, коррозии и окисления, осаждение на поверхности металлов тонких пленок.

Наиболее широко АИМ применяется для исследования тугоплавких металлов и их сплавов, так как при высоких напряженностях электрического поля, необходимых для автоионизации, возникают большие механические напряжения, разрушающие образцы. В качестве газа, формирующего изображение, используются: гелий для металлов с температурой плавления выше $T_{пл}$ = 2273 К, неон для металлов с $T_{пл}$ = 1273 – 2273 К, аргон – для металлов с$T_{пл}$ = = 873 – 1273 К.

На рис.10.66 представлена фотография автоионного изображения,полученная от иридиевого эмиттера после облучения пучком ионов Ar с энергией 5 кэВ и дозой облучения $3 \cdot 10^{17}$ ион/см^2. На

фотографии отмечены основные выделенные направления плоскостей и наблюдается большое количество вакансий, образовавшееся в результате облучения. На отдельных участках обнаруживаются цепочки вакансий и междоузельных атомов, связанных, возможно, с формированием дислокационной структуры под облучением.

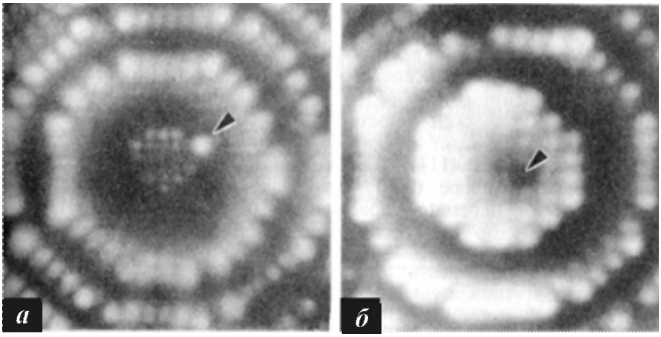


Рис. 10.65. Фотографии автоионного изображения поверхности образца сплава Ni_4Mo:
а – наблюдается атом Mo на плоскости из атомов Ni;
б – изображение атома Ni на плоскости из атомов Mo

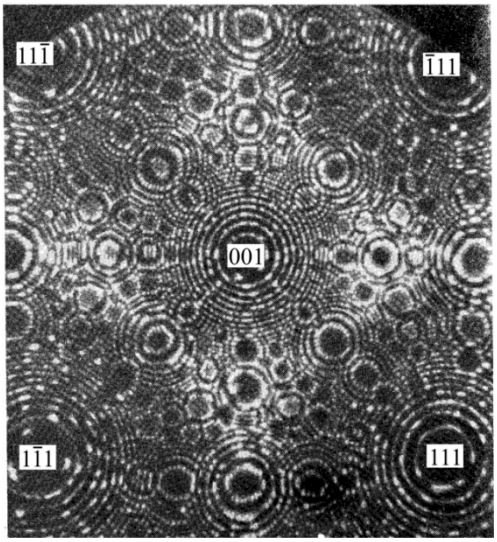


Рис. 10.66. Фотография поверхности образца Ir: наблюдается большое количество вакансий, образовавшихся в результате облучения пучком ионов Ar (энергия ионов 5 кэВ, доза облучения $3 \cdot 10^{17}$ ион/см^2)

Особенности интерпретации автоионных изображений. Существенным ограничением АИМ является невозможность точной идентификации химической природы атомов, принимающих участие в формировании автоионного изображения. Сложность трактовки картин на ионных микрофотографиях часто возникает потому, что яркое пятно или группа пятен может быть результатом взаимодействия люминофора с одним атомом или комплексом атомов (молекул) примеси, или с адсорбированными на поверхности атомами (молекулами).

Наиболее сильные локальные механические напряжения возникают вблизи вершины образца. Геометрия вершины является сложной по строению, поэтому в ней присутствуют как нормальные, так и касательные напряжения.

Механическое напряжение, нормальное к поверхности сферы эмиттера, достигает 10^{10} Па и определяется следующим образом: $\sigma_0 = E^2/8\pi$, где E – напряженность электрического поля вблизи острия эмиттера. Влияние больших механических напряжений в острие эмиттера приводит к миграции из объема к поверхности сферы отдельных вакансий и межузельных атомов, что способствует их поверхностной диффузии и возможности образования на поверхности острия микротрещин. Следствием этих изменений является постоянно изменяющаяся картина автоионного изображения.

Автоионные изображения металлов с плотноупакованной кристаллической структурой в первом приближении могут быть объяснены моделью шаров (см. рис. 10.63). Конечная форма образца считается полусферической, и вклад в изображение дают только атомы, расположенные на внешней оболочке сферы. Однако это предположение является условным, так как все атомы на полусфере должны давать одинаковый контраст, что на практике не наблюдается. Установлено, что изменение яркости различных кристаллографических структур, как правило, связано с различными величинами локальных радиусов кривизны сферической поверхности (например, образование зонной линии).

Компьютерное моделирование и реконструкция автоионных изображений. В процессе исследования материалов с помощью АИМ необходимо проводить анализ полученного изображения, что делать весьма непросто для сложных по составу сплавов. В этом случае применяется компьютерное моделирование изображений, в

основу которого положено какое-либо модельное представление. Например, в модели «тонкой оболочки» атомы материала локализованы в слое толщиной около 0,1 постоянной решетки. Изображение полусферы строится для стереографической проекции на плоскость (рис. 10.67).

В последнее время в связи с развитием вычислительной техники появилась возможность трехмерной реконструкции положения атомов путем последовательного удаления слоев и запоминания автоионного изображения. В настоящее время объем запоминаемой компьютерами информации позволяет получать трехмерное изображение для нескольких десятков монослоев, а в двухмерном режиме количество запоминаемых картин может доходить до нескольких тысяч. Для сложных сплавов применение атомного зонда позволяет однозначно установить тип атома и его местоположение. Такая методика обработки автоионных изображений позволяет более детально моделировать реальные процессы, происходящие в твердых телах и получать принципиально новые экспериментальные данные.

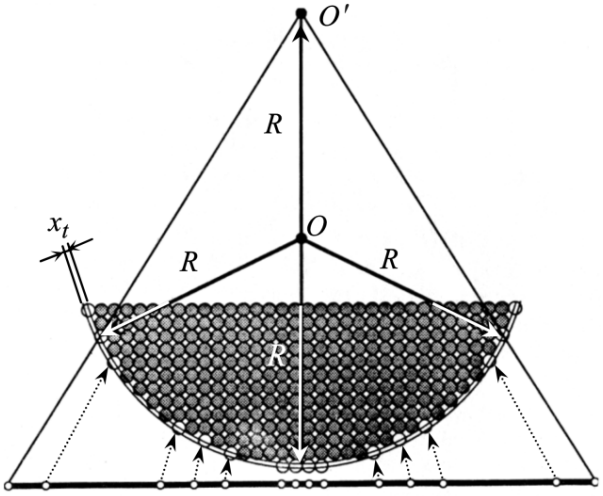


Рис. 10.67. Схематическое представление модели тонкой сферы: в формировании изображения используются только атомы, попавшие в тонкую оболочку толщиной x_t

10.4. Туннельная сканирующая микроскопия

Туннельная сканирующая микроскопия – новый метод получения изображения строения поверхности твердого тела с атомным разрешением, основанный на принципе туннелирования электронов.

10.4.1. Основные закономерности формирования сигнала в туннельных микроскопах

Туннелирование электронов возможно при напряженностях электрического поля вблизи поверхности на уровне $10^7 - 10^8$ В/см, которая достигается в области локальных неоднородностей, имеющих характерный радиус скругления около единиц ангстрем. Как показывают эксперименты, ток *туннелирования электронов* обусловлен геометрическими факторами и краевыми эффектами вблизи неоднородности поверхности (рис.10.68).

Полный ток электронов оценивают по формуле:

$$I_{\text{Т}} = \frac{k_0}{4\pi^2 s} U \exp(-2k_0 s), \qquad (10.89)$$

где k_0 – константа затухания плотности вероятности волновой функции в туннельном зазоре, $k_0 \approx 1{,}1$ Å^{-1}, s – эффективное расстояние туннелирования, Å.

Например, при $s = 1$ нм и $U = 10$ В ток туннелирования достигает величин $I_{\text{Т}} \approx 10^{-9}$ А.

Если задать режим, при котором *кантилевер* перемещается вдоль поверхности и ток туннелирования поддерживается постоянным, то возможно по изменению положения кантилевера (по изменению расстояния s) получить информацию о

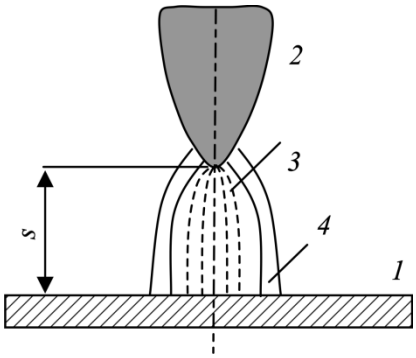


Рис. 10.68. Формирование тока туннелирования между поверхностью *1* и индентором-кантилевером *2* в виде конуса с радиусом скругления вершины поряда ед. нм; *3* – область протекания основного тока; *4* – область протекания тока за счет краевых эффектов

топографии поверхности. Если при перемещении кантилевера регистрируется изменение тока туннелированных электронов, то получают информацию о распределении потенциала вдоль линии перемещения индентора. При этом важно, чтобы работа выхода была величиной постоянной вдоль линии перемещения индентора, а точность перемещений индентора вдоль поверхности лучше 1 нм. При этом перемещение в вертикальном положении осуществляется с точностью не хуже 0,01 нм. В случае получения двухмерной картины перемещение кантилевера должно проходить в двух взаимно перпендикулярных направлениях с одинаковой точностью.

Современные приборы, основанные на эффекте туннелирования, делятся на сканирующие туннельные микроскопы – СТМ (как правило, в них реализуется схема измерения тока туннелирования) и сканирующие туннельные микроскопы атомных сил – СТМ АС (атомносиловая сканирующая микроскопия – АСМ или сканирующая силовая микроскопия – ССМ).

Туннельные микроскопы атомных сил разделяются на:

электростатические (рис. 10.69), где в качестве индентора используется алмазная пирамидка, закрепленная на пружинке (при движении алмазная пирамидка заряжается, возникают электростатические силы отталкивания и по величине вертикального перемещения определяется рельеф поверхности);

лазерные (регистрируется вертикальное отклонение индентора с помощью лазерного луча, благодаря чему возможно измерение сил отталкивания на уровне 10^{-11} Н);

микроскопы магнитных сил (где в качестве индентора применяется острие из магнитного материала – Fe, Ni и др.);

микроскопы электростатических сил (на индентор подается переменное напряжение с частотой около 1 кГц).

Силовое воздействие электрических полей на кантилевер оценивают в приближении взаимодействия со сферой радиусом $R_{сф}$: $F = A_с R_{сф}/ns^2$, где $A_с$ – постоянная, учитывающая диэлектрическую проницаемость среды; n – коэффициент, зависящий от среды, в которой проводятся измерения, $n = 2 – 6$.

Вследствие малых расстояний между кантилевером и поверхностью образца туннельные микроскопы успешно работают как в вакууме, так и при атмосферном давлении. В случае непроводящих

жидкостей необходимо учитывать свойства преломляющей среды и изменение величин сил атомного взаимодействия.

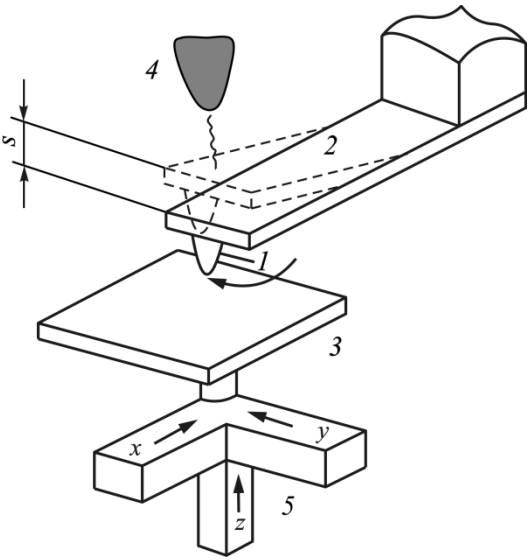


Рис. 10.69. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа атомных сил:
1 – алмазная пирамидка-кантилевер; *2* – пружинка; *3* – поверхность образца; *4* – детектор тока туннелированных электронов; *5* – пьезокерамический двигатель перемещений по осям *X*, *Y*, *Z*

10.4.2. Конструкция сканирующего туннельного микроскопа

Современная технология изготовления туннельных микроскопов решает несколько задач: повышение точности измерений, расширение предела сканирования (лучшие образцы приборов обеспечивают перемещения от единиц миллиметров до единиц сантиметров), повышение быстродействия, разработка более совершенного программного обеспечения.

На рис. 10.70 представлена схема измерительного блока сканирующего туннельного микроскопа атомных сил – СТМ АС.

Принцип действия атомного силового микроскопа основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. На малых расстояниях между двумя атомами действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. В сканирующем атомном силовом микроскопе в качестве кантилевера служит алмазная игла, скользящая над поверхностью. При изменении силы ***F***, действующей между поверхностью и острием иглы, пру-

жинка кантилевера отклоняется на величину $z = f(x, y)$, что регистрируется датчиком. В качестве датчика в СТМ АС используются особо точные и чувствительные прецизионные измерители перемещений, основанные, например, на оптическом, емкостном или туннельном методе регистрации изменении положения иглы кантилевера.

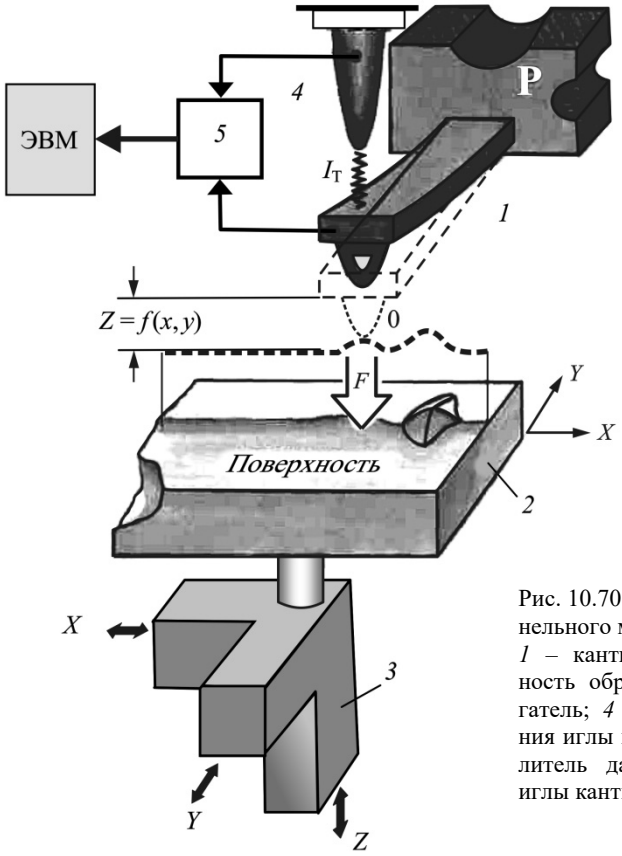


Рис. 10.70. Конструкция туннельного микроскопа:
1 – кантилевер; *2* – поверхность образца; *3* – пъезодвигатель; *4* – датчик перемещения иглы кантилевера; *5* – усилитель датчика перемещения иглы кантилевера

На рис. 10.71 представлена профилограмма поверхности образца стали 12Х18Н10Т после травления в слабом растворе плавиковой кислоты, которая позволяет вывить преимущественное образование волнового характера рельефа после химического травления.

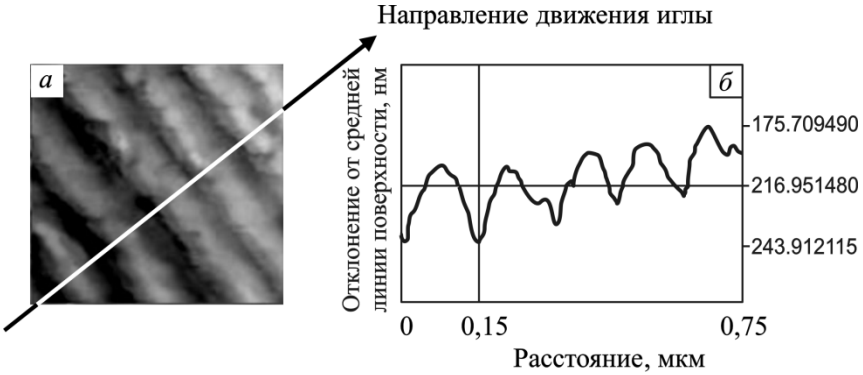


Рис.10.71. Фотография поверхности образца стали 12Х18Н10Т после обработки в слабом растворе плавиковой кислоты (*а*) и ее профилограмма в выделенном направлении (*б*)

10.4.3. Возможности и область применения сканирующейтуннельной микроскопии

Сканирующая туннельная микроскопия широко применяется для исследования топографии поверхности, изучения неоднородных магнитных потоков в высокотемпературной сверхпроводящей керамике, фазовых переходов на поверхности кристаллов и в активных пленочных структурах.

В числе технологических возможностей СТМ следует отметить использование в области органических соединений, которые находят все более широкое применение при создании новых функциональных устройств, например, носителей информации.

Одним из многообещающих применений СТМ АС является нанотехнология, т.е. возможность реконструирования поверхности на атомном уровне. Техника перемещения отдельных атомов приблизительно следующая. Если необходимо удалить отдельный атом, то к игле прикладывают относительно высокий отрицательный потенциал. Под действием электростатических сил отдельный атом переносится на поверхность иглы и затем удаляется. Для имплантации нужного типа атома иглу с закрепленным атомом устанавливают в заданную точку поверхности, и на нее подается высокий положительный потенциал. В результате чего имплантируемый атом переносится с иглы на поверхность образца и там фиксирует-

ся. Таким образом, можно формировать скопление на поверхности выбранных атомов, т.е. создавать новые поверхностные структуры. В свою очередь, нанотехнология требует высокой точности перемещения кантилевера, выбора оптимальной жесткости пружины – консоли и создания условий для фиксации внедренного атома в заданном месте с высокой точностью (не ниже ~0,01 нм). Пока эти проблемы находятся в стадии решения.

Атомный силовой микроскоп используется также для изучения микрорельефа поверхности любых веществ – как проводящих, так и непроводящих, наблюдения несовершенств структуры, локализованных на изучаемых поверхностях (например, дислокации или заряженные дефекты). Кроме того, СТМ АС позволяет выявлять границы различных блоков в кристалле, в частности доменов.

С помощью атомного силового микроскопа изучают биологические объекты, например, молекулы ДНК и другие макромолекулы, главным образом для целей нарождающегося и чрезвычайно перспективного направления – биомолекулярной технологии.

СТМ АС позволяет решать не только прикладные задачи, но и проблемы фундаментальной физики. В частности, определив константы взаимодействий между атомами поверхности и острия, можно сделать довольно точные заключения о величине сил Ван-дер-Вальса.

Сила Ван-дер-Вальса действует между плоскостью и острием, расположенным на расстоянии s от поверхности. Для определенности предполагается, что острие имеет форму параболоида вращения с радиусом скругления острия R (рис.10.72), и положение острия можно представить, как:

$$z = \frac{x^2 + y^2}{2R} + s\,. \qquad (10.90)$$

При $s \sim 0{,}1$ нм взаимодействие между отдельными молекулами острия и поверхности является отталкивающим и описывается, например, потенциалом Леннарда–Джонса:

$$\varphi(r) \approx \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \chi\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}, \qquad (10.91)$$

где r – расстояние между атомами (молекулами), $r_0 = 0{,}3 – 0{,}4$ нм, χ – постоянная, зависящая от типа атомов (молекул), $\chi = 2$ для одноатомных систем.

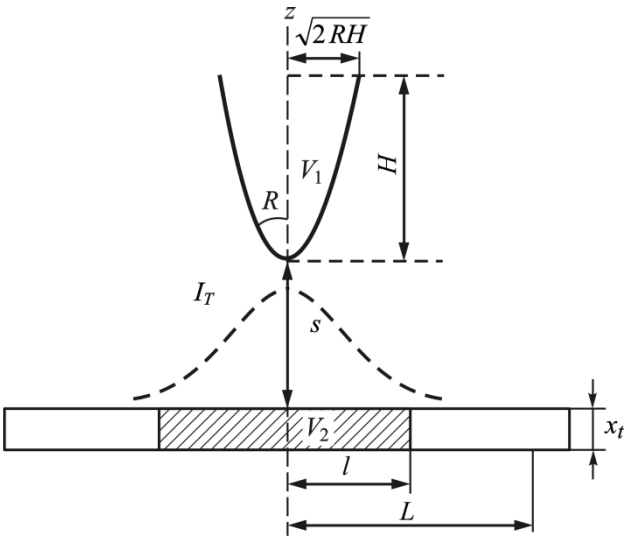


Рис.10.72. Схема измерений сил взаимодействия плоскость–острие

Начиная с расстояний $r \cong 0{,}4$ нм и более, силы отталкивания сменяются притяжением (силы Лондона) с потенциалом $\varphi(r) = \text{const} \cdot r^{-6}$, где const – постоянная, зависящая от материала изучаемого образца. Такой тип взаимодействия сохраняется вплоть до расстояний порядка $r \approx \lambda_0/2\pi$, где λ_0 – длина волны электромагнитного излучения, характерная для спектра поглощения данных тел, например, в случае слюды, кварца $\lambda_0 = 15 – 20$ нм.

Сила взаимодействия между острием и плоскостью выражается через потенциал как:

$$F(s) = -\frac{\partial \varphi}{\partial s} = -\text{const}\,\frac{\pi R}{s^2}, \qquad (10.92)$$

где const – постоянная, зависящая от материала острия.

Для большинства материалов, из которых изготавливаются инденторы, постоянная имеет значения $\text{const} \approx (1 – 2) \cdot 10^{-20}$ Дж.

На рис. 10.73 представлен график изменения силы $F(s)$, измеренной в экспериментах с использованием туннельного микроско-

па атомных сил (точки) и рассчитанных на основе модели распределения сил отталкивания и притяжения (сплошная кривая).

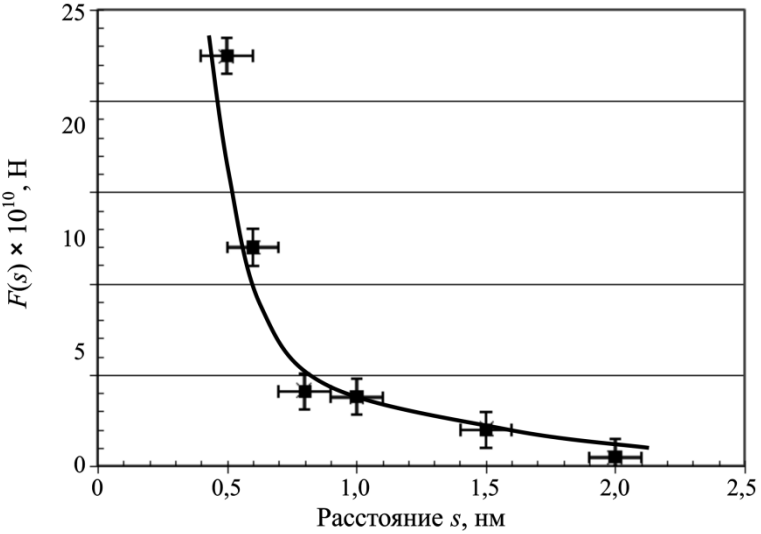


Рис. 10.73. Изменения силы $F(s)$, действующей между поверхностью и острием в зависимости от расстояния между ними s (сплошная линия – расчет, точки – результаты измерений)

Из рис. 10.73 следует, что на расстояниях между поверхностью и острием меньше 1 нм сила взаимодействия очень чувствительна к неоднородностям на поверхности, которыми могут быть, например, заряженные или нейтральные точечными дефекты. Применение атомно-силовой микроскопии с положением индентора на расстояниях меньше 1 нм дает новую (дополнительную) информацию о распределении и перераспределении микронеоднородностей на поверхности различных материалов под действием электрических и магнитных полей, при протекании поверхностных химических реакций или поведении биологических объектов в различных средах.

Изучение топографии поверхности материалов. Одним из наглядных применений сканирующей туннельной микроскопии является изучение изменения топографии поверхности различных материалов в результате какого-либо воздействия (электромагнитного, ионных и электронных пучков, потоков нейтронов и т.п.). На рис. 10.74 представлена трехмерная «фотография» участка поверх-

ности графита (5,3 × 5,3 мкм) после воздействия лазерного импульса длительностью 1 мкс с длиной волны 1,05 мкм.

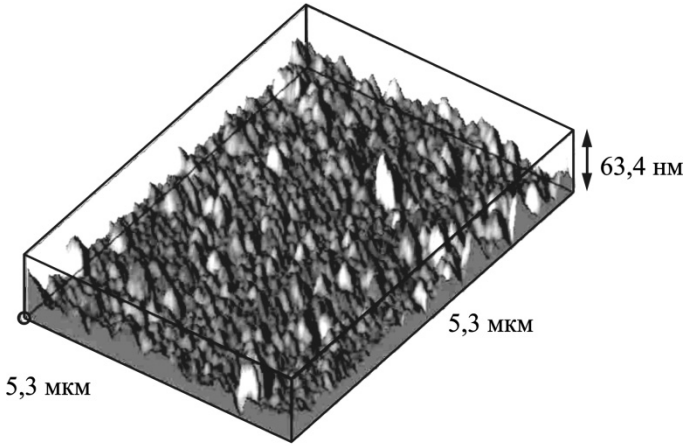


Рис. 10.74. Топография поверхности образца графита после воздействия лазерного импульса.

10.5. Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) основана на получении электронного изображения, формируемого при сканировании электронного пучка по поверхности твердого тела.

10.5.1. Основные физические принципы

Для создания изображения структуры поверхности материала в растровом электронном микроскопе регистрируются вторичные электроны и рассеянные электроны пучка (первичные упругорассеянные и неупругорассеянные), которые различаются по энергиям (рис. 10.75).

Истинно вторичные электроны имеют энергии, не превышающие 50 эВ, наиболее вероятная их энергия 3–5 эВ. Это электроны самого анализируемого материала, которые смогли преодолеть потенциальный барьер (работу выхода) на границе раздела «твердое тело – вакуум».

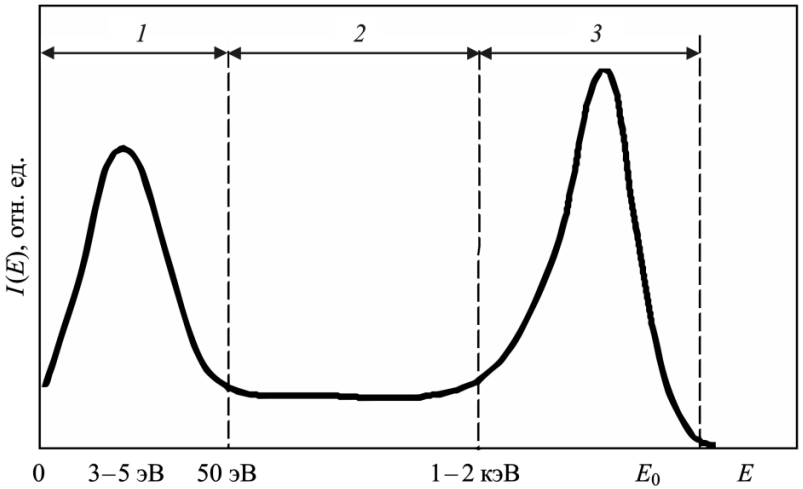


Рис.10.75. Энергетический спектр эмитированных электронов с поверхности материала:
1 – медленные вторичные электроны (истинно вторичные электроны); *2* – неупругорассеянные первичные электроны; *3* – упругорассеянные первичные электроны; E_0 – энергия первичного пучка электронов

На рис. 10.76 представлена схема взаимодействия пучка электронов с материалом образца, из которой видно, что в формировании сигнала от поверхности участвуют вторичные электроны, образовавшиеся в результате различных процессов. При этом длина пробега первичных электронов R_s определяет соотношение между ними и зависит от первичной энергии электронов E_0 и удельных потерь энергии в веществе,

$$R_s \approx \frac{32\varepsilon E_0^2}{NZe^4}, \qquad (10.93)$$

где ε – диэлектрическая постоянная, N – концентрация атомов вещества, Z – порядковый номер элемента, из которого состоит вещество. Длина пробега первичных электронов R_s составляет для Al 53 нм, Cu – 13нм, Au – 5нм.

Коэффициент эмиссии истинно вторичных электронов δ определяется как среднее число эмитированных вторичных электронов $I_{вэ}$, приходящихся на один первичный $I_{пэ}$. Глубина выхода истинно вторичных электронов не превышает 10 нм и обычно лежит вин-

тервале 1 – 5 нм. *Истинно вторичные электроны* имеют разную природу образования в зависимости от вида материала мишени. В металлах истинно вторичные электроны в основном определяются эмиссией электронов из зоны проводимости, которым сообщена энергия бóльшая, чем работа выхода. В этом случае работа выхода отсчитывается от уровня Ферми.

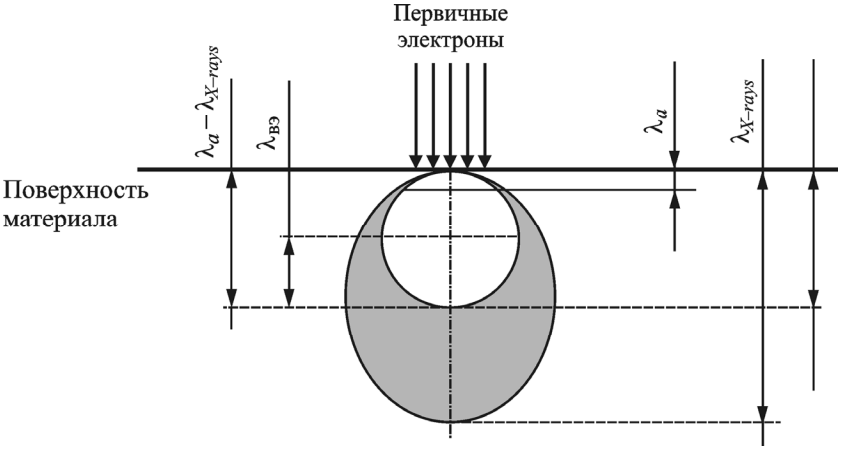


Рис. 10.76. Схема образования вторичных электронов ($\lambda_{вэ}$ – глубина выхода вторичных электронов, λ_a – глубина выхода оже-электронов, λ_{X-rays} – глубина выхода рентгеновского излучения, генерируемого первичными и оже-электронами, $\lambda_a - \lambda_{X-rays}$ – область образования вторичных электронов и рентгеновского излучения

В полупроводниках (кроме вырожденных полупроводников *n*-типа) и диэлектриках вторичные электроны эмитируются из валентной зоны, т.е. эмиссия вторичных электронов связана с уходом валентных электронов атомов. Средняя энергия, необходимая для преодоления барьера «поверхность – вакуум», равна сумме энергии запрещенной зоны и энергии, соответствующей ширине зоны проводимости. Здесь следует отметить, что если на поверхности образца имеются дефекты (ловушки электронов, *F*-центры, загрязнения), то вторичные электроны появляются за счет рассеяния первичных электронов на этих областях. Эти вторичные эффекты особенно сильно проявляются при малых энергиях электронов ($E_0 < 100 – 50$ эВ). Следовательно, при энергии выше 100 эВ в идеальных кристаллах число центров, рассеивающих первичные элек-

троны (электроны проводимости в металлах, валентные электроны в диэлектриках), примерно одинаково. Отличие может быть в 2–5 раз при среднем числе $5 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$. Энергия $E_в$, необходимая для удаления электрона из материала образца, лежит в пределах 3–10 эВ.

Коэффициент вторичной электронной эмиссии можно представить в виде:

$$\delta = \frac{I_{вэ}}{I_{пэ}} = \int_0^\infty n(x, E) f(x) \mathrm{d}x, \qquad (10.94)$$

где $n(x, E)\mathrm{d}x$ – число электронов, образовавшихся в результате воздействия одного первичного электрона в слое толщиной dx на глубине x, $f(x)$ – вероятность выхода вторичного электрона.

В случае малых энергий первичного пучка E_0 глубина проникновения электронов R_s меньше глубины выхода вторичных электронов $\lambda_{вэ}$, и коэффициент вторичной электронной эмиссии равен

$$\delta \approx \frac{E_0}{E_в}, \qquad (10.95)$$

и пропорционален энергии первичных электронов.

При больших энергиях первичных электронов ($\langle R_s \rangle > \lambda_{вэ}$) коэффициент вторичной эмиссии равен

$$\delta \approx \frac{B}{\alpha \langle R_s \rangle > E_0 E_в}, \qquad (10.96)$$

и обратно пропорционален энергии E_0. На рис.10.77 представлена зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичного пучка электронов, которая иллюстрирует отмеченные закономерности при $E_0/E_{опт}$, где $E_{опт}$ – энергия первичных электронов, при которой коэффициент δ имеет максимальное значение.

Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии зависит как от энергии первичного пучка, так и от материала. Распределение истинно вторичных электронов по энергии является важной характеристикой для получения качественного изображения в РЭМ.

В табл. 10.4 представлены значения средней энергии вторичных электронов для ряда материалов; из таблицы видно, что энергия электронов находится в интервале значений 1,5–3,5 эВ.

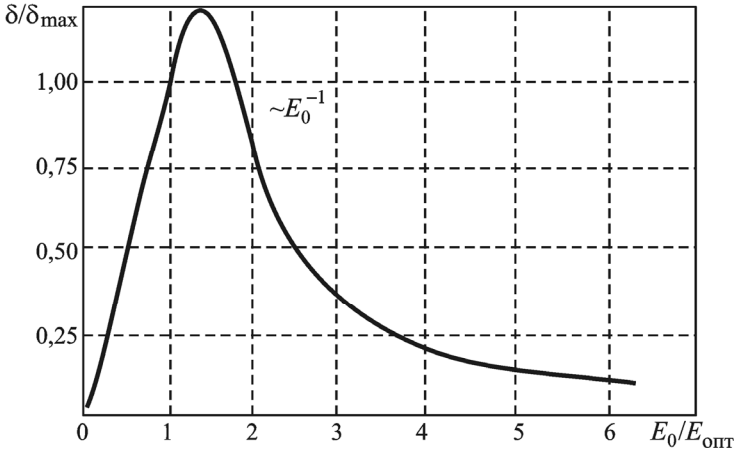


Рис. 10.77. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичного пучка электронов

Таблица 10.4

Средняя энергия вторичных электронов, эмитируемых материалами

Материал	Be	Al	Si	Ge	W	Au	Pb
$E_в$, эВ	1,8	2,6	1,4	2,6	3,0	3,2	3,1

Как показывают эксперименты, у металлов с уменьшением работы выхода снижается как коэффициент вторичной эмиссии, так и средняя энергия вторичных электронов. Выход вторичных электронов подчиняется косинусоидальному закону и слабо зависит от температуры. Вместе с тем, δ весьма чувствителен к изменению поверхностного потенциала и напряженности магнитного поля.

Величина неупругорассеянных электронов оценивается с помощью коэффициента эмиссии неупругорассеянных электронов η, который равен отношению числа образовавшихся неупругорассеянных электронов $n_{но}$ к числу первичных электронов $n_{пэ}$:

$$\eta = \frac{n_{но}}{n_{пэ}} \approx \frac{Z-8}{2Z}. \qquad (10.97)$$

Величина η находится в пределах 0,01 – 0,5 и увеличивается с ростом атомного номера материала (рис. 10.78).

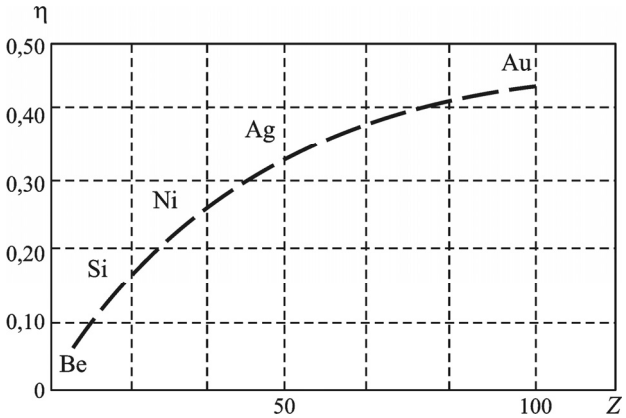


Рис.10.78. Зависимость коэффициента эмиссии неупругорассеянных первичных электронов от атомного номера материала

Среднюю энергию неупругорассеянных электронов оценивают по формуле:

$$E_{ср} = (0{,}632 + 10^{-3}Z)E_0 \quad \text{или} \quad E_{ср} \approx 0{,}6E_0. \qquad (10.98)$$

Как видно из рис. 10.79, выход неупругорассеянных вторичных электронов слабо зависит от энергии первичных электронов при $E_0 > 500$ эВ, а при энергии выше $E_0 > 200-500$ эВ изменяется незначительно.

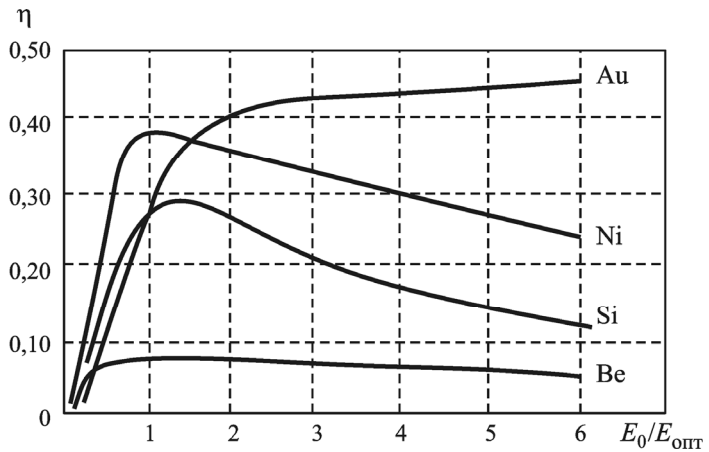


Рис. 10.79. Зависимость коэффициента эмиссии первичных неупругорассеянных электронов от энергии пучка

Иногда коэффициент вторичной эмиссии представляют через полный коэффициент вторичной электронной эмиссии в виде:

$$\sigma = \delta + \eta + \omega, \qquad (10.99)$$

где δ – коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии, η – коэффициент вторичной эмиссии неупругорассеянных электронов, ω – коэффициент вторичной эмиссии упругорассеянных электронов.

Коэффициент упругорассеянных электронов зависит от энергии первичных электронов, имеет максимум, который смещается в область больших энергий с ростом атомного номера материала.

10.5.2. Конструкция растрового электронного микроскопа

Принципиальная схема РЭМ представлена на рис 10.80. Основой РЭМ является оптическая колонна, которая состоит из источника электронов *1* (термоэмиссионного или автоэмиссионного), системы ускорения электронов – *2*, блока конденсорных линз *3* (обычно применяются две магнитные линзы – см. п. 10.1), отклоняющей системы *4*, зондоформирующей линзы *5*, столика управления образцом *6, 7* (допускает перемещение по всем трем осям), детектора вторичных электронов *8*. Кроме того, в состав элементов конструкции РЭМ входят блоки усиления сигнала вторичных электронов (яркостной канал *Z*) *9*, системы управления сканированием электронного луча (каналы *X* и *Y*) в оптической колонне по образцу и в электронно-лучевой трубке по люминесцирующему экрану. Изображение в РЭМ формируется в результате синхронной развертки электронного луча в электронно-лучевой трубке (мониторе) и перемещения луча первичных электронов по поверхности образца. Электронный луч последовательно проходит выбранный участок поверхности, а эмитируемые и рассеянные от поверхности электроны попадают в коллектор электронов. В результате взаимодействия эмитированных электронов с материалом сцинтиллятора (см. п. 10.1.4) образуются световые вспышки, которые с помощью ФЭУ преобразуются в электрический сигнал. Этот сигнал усиливается предусилителем (ПУ), видеоконтрольным устройством (ВКУ) и поступает на вход управления яркостью электронно-лучевой трубки. В результате изменения яркости поверхности экрана труб-

ки формируется изображение сканируемой поверхности образца (материала).

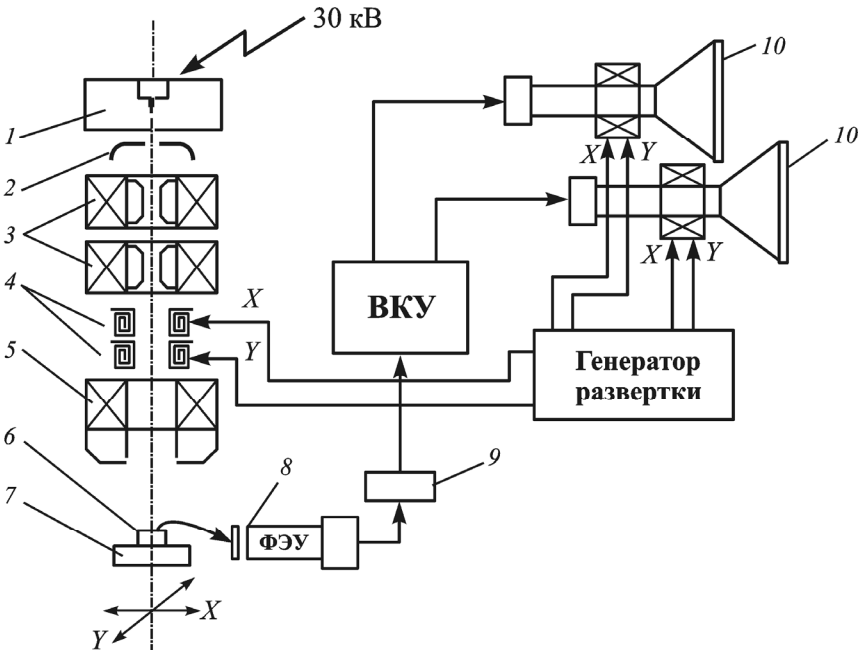


Рис. 10.80. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа:
1 – электронная пушка с автоэмиссионным катодом; *2* – анод; *3* – блок конденсорных линз; *4* – отклоняющие катушки по *X* и *Y*; *5* – зондоформирующая линза; *6* – образец; *7* – предметный столик; *8* – фотоэлектронный умножитель с электрон–фотонным преобразователем и световодом; *9* – предусилитель; *10* – электронно-оптические преобразователи (мониторы)

Увеличение *M* в растровом электронном микроскопе определяется как отношение размера изображения на экране монитора *X′* (*Y′*) к истинному размеру изображения исследуемого участка образца *X* (*Y*). При этом с ростом величины *M* размер (площадь) исследуемой поверхности уменьшается. Для достижения большого увеличения (до 100 000) в сочетании с хорошим разрешением необходимо формировать электронный зонд малого диаметра и выбирать оптимальную величину ускоряющего напряжения.

Качество изображения в РЭМ зависит от того, с какой точностью вторичный электронный ток преобразуется в световой сигнал, излучаемый экраном ЭЛТ, и от того, в какой степени вторичный электронный ток отражает состояние поверхности исследуемого объекта. При сканировании поверхности вторичный ток изменяется в широких пределах, но человеческое зрение не может различать объекты по яркости, изменяющейся меньше, чем на 10–15 %. Для оценки возможного качества изображения предположим, что сечение зонда $s = 0{,}25\pi d^2$ с плотностью тока j мало по сравнению с исследуемой площадкой в виде квадрата A^2. Этот участок поверхности сканируется за время t. Рассмотрим участок на этом квадрате размером a^2, который «засвечивается» электронным лучом в течение времени $\tau = a^2 t/A^2$. За время «засветки» на него падает число электронов $n = \tau a^2 j/e$ или

$$n = \frac{jta^4}{eA^2}. \qquad (10.100)$$

Отношение полезного сигнала к шуму есть $n/\sqrt{n}$ и оно соответствует минимальной разности в яркости (см. п. 10.1.4), т.е. соседние площадки отличаются по освещенности B_1 и B_2, если $B_1/(B_1 - B_2) = B_1/\Delta B > 10$, или

$$\left(\frac{B}{\Delta B}\right)^2 = \frac{jta^4}{eA^2} \geq 100. \qquad (10.101)$$

Так как плотность тока пучка (например, для термокатода) связана с ускоряющим напряжением U, апертурным углом θ и температурой катода T зависимостью

$$j = j_0 \frac{eU\theta^2}{\mathrm{k}T}, \qquad (10.102)$$

где $j_0 \approx 2 \cdot 10^{-4}$ А/м^2, то минимальная площадь участка поверхности a^2, доступная для наблюдения, оценивается для изображения, получаемого с частотой кадров N, как:

$$a^2 \geq 100\left(\frac{B}{\Delta B}\right)^2 \frac{\mathrm{k}TN^2}{j_0 tU\theta^2}. \qquad (10.103)$$

На разрешение объектов влияет также размер электронного зонда d, который определяется выражением

$$d^2 = a^2 + d_{\text{сф}}^2 + d_{\text{хр}}^2 + d_{\text{дифр}}^2, \qquad (10.104)$$

где $d_{\text{сф}}$ – увеличение диаметра зонда за счет сферической аберрации,

$$d_{\text{сф}} = 0{,}5 C_{\text{сф}} \theta^3; \qquad (10.105)$$

$d_{\text{хр}}$ – увеличение диаметра зонда за счет хроматической аберрации,

$$d_{\text{хр}} = C_{\text{хр}} \theta \Delta U; \qquad (10.106)$$

$d_{\text{дифр}}$ – уширение диаметра зонда за счет дифракции,

$$d_{\text{дифр}} = 1{,}22 \lambda \theta^{-1}. \qquad (10.107)$$

Размер электронного зонда можно представить через коэффициенты, учитывающие α – шум и дифракцию, β – хроматическую аберрацию, γ – сферическую аберрацию в виде:

$$d^2 = \alpha\theta^{-2} + \beta\theta^2 + \gamma\theta^6. \qquad (10.108)$$

Поперечный размер зонда минимален, если величина апертурного угла равна:

$$\theta = \left[\frac{-\beta + (\beta^2 + 12\alpha\gamma)^{0,5}}{6\gamma} \right]^{0,25}. \qquad (10.109)$$

На рис. 10.81 представлены графики зависимости диаметра зонда (d, нм) и апертурного угла (θ, мрад) от времени сканирования (время, с) для различного числа строк развертки (N = 400 – 1000 строк на кадр), из которого видно, что увеличение числа строк развертки увеличивает, а диаметр зонда уменьшает время сканирования. Поэтому получение высокого разрешения изображения требует подбора оптимального соотношения параметров. Например, для W-термокатода (T = 2800 K, $j_0 = 2 \cdot 10^4$ А/м^2) при ускоряющем напряжении U = 20 кВ (ΔU = 1 В) и относительной яркости $B/\Delta B$ = 10 можно получить разрешение на уровне 10 нм (при коэффициентах аберрации $C_{\text{сф}}$ = 20 мм, $C_{\text{хр}}$ = 8 мм). Для более полного сбора вторичных электронов сцинтилляционный детектор помещают в экран, а перед сцинтиллятором устанавливают набор сеток, находящихся под потенциалами от –100 до +300 В. Изменение потенциалов на сетках позволяет регулировать ток истинно вторичных и отраженных электронов и получать более контрастное изображение исследуемой поверхности. Контраст изображения связан с

условиями образования вторичных электронов в приповерхностном слое и различается натопографический, композиционный и смешанный.

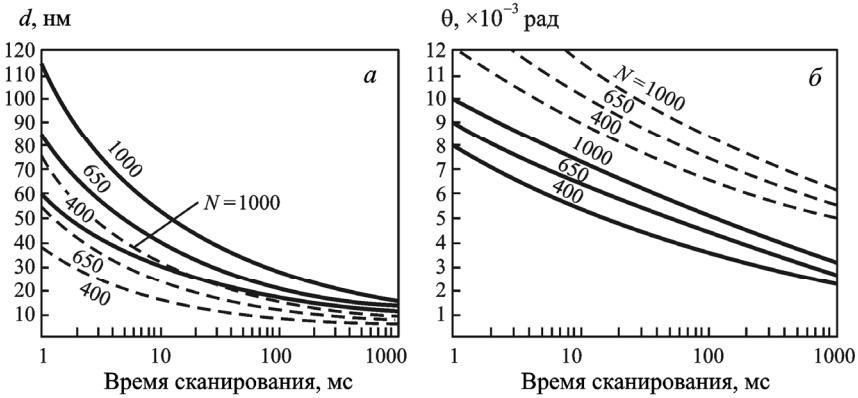


Рис. 10.81. Графики зависимости диаметра зонда (*а*) и апертурного угла (*б*) от времени сканирования и числа строк развертки – *N*

Топографический контраст обусловлен формированием выхода вторичных электронов за счет рельефа поверхности, так как изменяется угол наклона как облучения первичным пучком, так и эмиссии вторичных электронов. Например, изменение угла наклона поверхности на 1–2° (при угле наклона 65°) приводит к изменению яркости более чем на 10 %. Характерной чертой *топографического контраста* является повышение яркости изображения острых вершин, что связано с условиями более эффективного улавливания вторичных электронов от них на детекторе.

Композиционный контраст обусловлен сложным фазовым и атомным составом мишени. При наличии сильно отличающихся по составу участков поверхности можно получить информацию о распределении элементов, и так как более тяжелые элементы отражают эффективнее первичные электроны, то выглядят на экране более светлыми. Применение режима получения изображения в отраженных электронах снижает разрешение, однако, подбирая оптимальные условия наблюдения (ток и энергия электронов, угол облучения и наблюдения, напряжения на сетках детектора и т.п.),

можно уверенно получать разрешение на уровне 10 – 20 нм на различных материалах.

Чаще на практике реализуется *смешанный режим* наблюдения, т.е. яркостной сигнал одновременно формируется истинно вторичными и отраженными электронами. В этом случае вторичные электроны создают контраст, а отраженные – засветку (световой фон). Применение смешанного режима работы позволяет выявить более сложные состояния на поверхности при больших увеличениях.

Важным фактором, определяющим качество изображения, является глубина резкости. В современных растровых микроскопах при апертурном угле $\theta < 5 \cdot 10^{-3}$ рад глубина резкости составляет несколько микрометров, а разрешение около 10 нм.

Необходимо отметить особенности конструкции электронной части современных растровых микроскопов. При сканировании поверхности даже с относительно небольшим числом строк в развертке (например, 500 строк на кадр) в детекторе формируются сигналы различной амплитуды и формы, которые обусловлены топографией и элементным составом поверхности. Для усиления этих электрических сигналов требуется специальная – спектрометрическая аппаратура, которая способна обрабатывать сигналы сложной формы в широком диапазоне амплитуд и частот (от единиц Гц до десятков МГц). Поэтому выбор оптимального режима работы электронной части микроскопа (ПУ, ВКУ) также определяет качество изображения.

10.5.3. Применение метода растровой электронной микроскопии в материаловедении

При исследовании материалов в РЭМ часто оказывается полезным выбирать небольшой угол наклона образца (20 – 45°), это снижает максимальное разрешение, но на начальном этапе исследований более важным является получение информации о детальном строении материала (наличие тонких пленок, волокнистых структур, неравномерного распределения элементов по поверхности и т.п.). В случае изучения сильно развитого рельефа поверхности целесообразно проводить наблюдение и фотографирование поверхности в режиме стереосъемки. Для этого РЭМ оснащают двумя экранами и стереонасадкой, а фотографирование осуществляется

при двух углах наклона, которые обычно отличаются на 6–8° или 12°. Одновременно рассматривая полученные снимки через стереонасадку, получают объемное представление об изучаемом фрагменте поверхности. Часто стереоскопия является единственным способом правильной интерпретации сложных развитых рельефов поверхности.

Благодаря высокому разрешению в РЭМ можно исследовать мелкодисперсные структуры, которые в оптическом микроскопе невозможно различить. Так, на рис.10.82 представлен шлиф быстрорежущей стали Р18. При увеличении ×1000 в ледебуритной эвтектике выявляются мелкодисперсные карбиды размером до 300 нм.

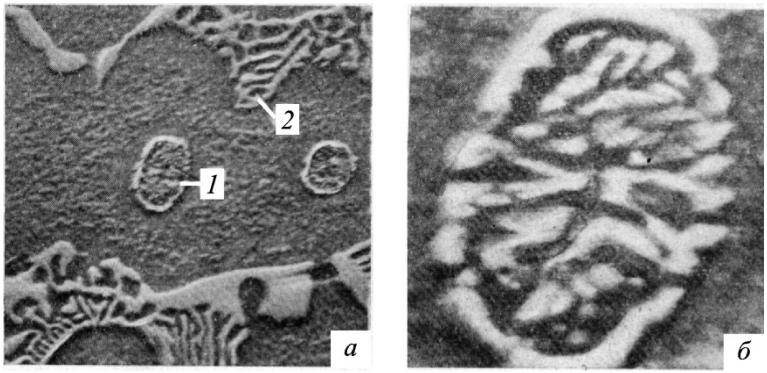


Рис. 10.82. Образование структур на поверхности стали Р18 при увеличении ×200 и ×1000: *а* – дельта-эвтектоид – *1* и ледебуритная эвтектика – *2*; *б* – дельта-эвтектоид с мелкодисперсными карбидными включениями

Растровый электронный микроскоп с цветовым контрастом. В связи с особенностью восприятия информации человеческим глазом разработаны растровые микроскопы с *цветовым контрастом*, который создается за счет смешивания цветов от электронов разных энергий или различных видов излучений (электронное + рентгеновское и т.п.).

На рис. 10.83 представлена многоканальная схема получения цвета на основе разделения RGB цветов (Red, Blue, Green) для электронов разных энергий.

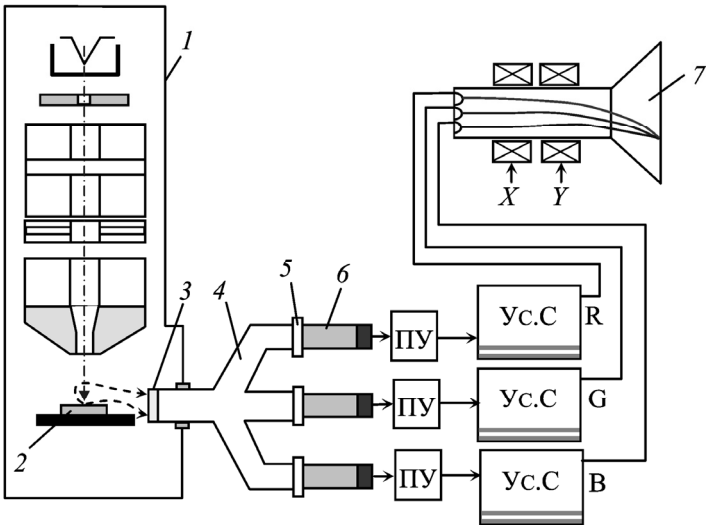


Рис. 10.83. Схема РЭМ с цветным RGB-контрастом:
1 – оптическая колонна; *2* – исследуемый образец; *3* – сцинтиллятор; *4* – световод; *5* – фильтр; *6* – ФЭУ; *7* – цветной монитор

Схема работает следующим образом: после преобразования энергии электронов в световую вспышку в сцинтилляторе 3 (см. п. 10.1.4) световод 4 разделяет световой поток на три канала. К выходу каждого канала световода подключены ФЭУ *6* с предусилителями ПУ. От предусилителей электрический сигнал поступает на регулируемые спектрометрические усилители Ус.С, от которых усиленный сигнал поступает на управляющие яркостью RGB-электроды цветного монитора *7*. В зависимости от величины сигнала формируется оптический сигнал разного цвета и яркости. Для оперативной коррекции цвета применяются сменные фильтры *5*, которые устанавливаются между выходом световода и ФЭУ. Это позволяет быстро перенастраивать систему видеоконтрольного усиления (ВКУ) для различных часто повторяющихся условий исследования.

Основным достоинством многоканальной системы формирования изображения является возможность наблюдения сложных многостадийных процессов, например, диффузии нескольких элементов, образования многослойных тонкопленочных покрытий и т.п.

Современные растровые электронные микроскопы оснащены специализированными ЭВМ, позволяющими регистрировать все стадии таких сложных, многостадийных процессов и одновременно проводить их сравнения.

Для более точного отображения морфологии реальной микроструктуры применяется цифровая развертка пучка электронов. Условно все поле наблюдения разбивается на прямоугольную сетку, и «засветка» поверхности образца проводится только в узлах этой сетки. В память компьютера заносится информация о положении пучка и яркости изображения в каждой точке сетки. Затем накопленная информация выводится на монитор с предварительной обработкой по какой-либо программе, например, на присутствие фаз, образований с характерными размерами, формой или формоизменений.

Низковольтный РЭМ. Для уменьшения радиационного воздействия первичного пучка электронов на поверхность материалов применяются низковольтные РЭМ.

Режим анализа поверхности с помощью низковольтных растровых микроскопов допускает применение электронов первичного пучка с энергией не более 10–50 эВ. При этом достигается повышенная чувствительность к микрорельефу, локальным электрическим и магнитным полям, к поверхностным загрязнениям. Контраст изображения достигается за счет изменения траектории движения электронов в точках поверхности, где потенциал сравним или выше катода электронной пушки.

На рис. 10.84 представлена схема низковольтного микроскопа, которая состоит из термокатода, анода, катодолюминесцентного экрана, магнитной линзы с отклоняющими катушками и исследуемого образца.

Источники напряжения создают распределение потенциалов таким образом, чтобы обеспечить необходимый ток первичного пучка и яркую картину на люминесцентном экране. Между величиной полезного сигнала и напряжением на образце наблюдается нелинейная зависимость, что ограничивает получение хорошо сфокусированного изображения. Практически возможно получить разрешение на уровне 50–100 нм при чувствительности к электрическим полям на уровне десятков милливольт, это достаточно, например, для регистрации контактной разности потенциалов металлов.

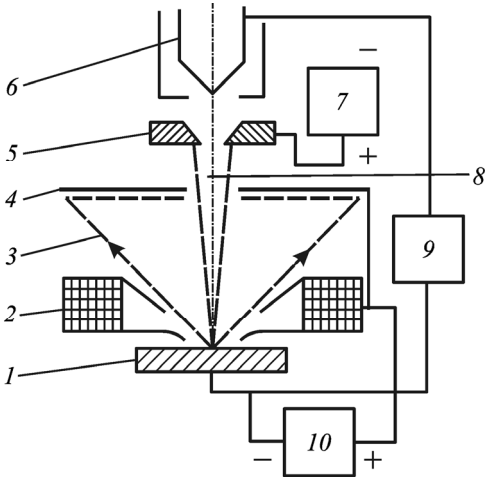


Рис.10.84. Схема низковольтного РЭМ: *1* – исследуемый образец; *2* – магнитная линза с отклоняющими катушками; *3* – пучок рассеянных электронов; *4* – люминесцентный экран; *5* – анод; *6* – электронная пушка; *7* – источник ускоряющего напряжения; *8* – первичный пучок; *9* – источник напряжения смещения; *10* – источник ускоряющего напряжения отраженных электронов

Низковольтные РЭМ находят применение в химии и медицине при изучении сложных (развитых) поверхностей органического происхождения, когда желательно использовать небольшую энергетическую нагрузку на поверхность изучаемого материала. В последние годы благодаря простоте конструкции растровые низковольтные микроскопы находят применение в сочетании с другими методами анализа поверхности, например, с лазерной, ионно-пучковой обработками. Иногда для получения более точной информации о свойствах поверхности материалов низковольтные РЭМ сочетают оптическими или инфракрасными микроскопами.

10.6. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) представляют собой класс электронных приборов, изображение строения объекта которых формируется проходящим электронным пучком за счет взаимодействия с атомами твердого тела. При этом электроны проявляют волновые свойства (см. п. 9.2.4), что в значительной степени используется для интерпретации изображений структуры материалов в ПЭМ.

Основная задача метода ПЭМ в материаловедении – анализ элементарных дефектов кристаллографического строения (дислокации, дефекты упаковки), дефектов объемного характера (сложные

дефекты, границы зерен) и образование микрочастиц (поры, выделения в гетерогенных сплавах). Важной возможностью метода является сопоставление фотографий микроструктуры материалов с дифракцией электронов на них (микрообъектах с периодическим расположением – атомы, дислокации, поры, плоскости отражения и т.п.).

10.6.1. Основы теории рассеяния электронов в твердом теле

Формирование изображения строения объекта в просвечивающих электронных микроскопах основано на взаимодействии электронного излучения (электронного пучка) с периодически расположенными структурами (атомами). При этом важным параметром является *когерентность волнового излучения* (см. гл. 9). В данном случае когерентность излучения определяется как мера совершенства волнового излучения в пространстве и времени. Рассеяние электронного пучка на периодическом объекте условно разделяют на отдельные самостоятельные пучки, между которыми возникают определенные фазовые соотношения. Эти соотношения фаз определяются геометрией осветительной системы и оптическим расстоянием между источниками излучения и освещаемой точкой объекта. Если размеры характеристических свойств объекта изменяются и существенно больше длины волны λ, то электронные лучи на них поглощаются, рассеиваются и дифрагируют. Лучи, исходящие из объекта (или из его различных точек), как правило, отклонены от исходного направления за счет рассеяния и дифракции и благодаря своей когерентности интерферируют. Таким образом, в результате взаимодействия электронного пучка с периодической структурой объекта за ним возникает модифицированное волновое поле, которое, в принципе, содержит всю информацию об объекте.

Распределение энергии излучения, обусловленное дифракцией и интерференцией, регистрируется соответствующим приемником, например, фотопластинкой (или люминесцентным экраном), расположенной перпендикулярно к пучку. Полученное изображение называется *дифракционной картиной объекта*.

Контраст на электронно-микроскопическом изображении кристалла возникает благодаря тому, что интенсивность электронных

волн, попадающих на экран микроскопа или фотопластинку, различна для разных участков образца. При прохождении через образец электроны испытывают упругое и неупругое рассеяние и поглощение. Для формирования контраста на изображениях кристаллических объектов наиболее существен эффект дифракции электронов – их упругое рассеяние под брэгговскими углами (см. п. 9.1.3). Если при просвечивании образца возникает несколько сильных брэгговских отражений, то говорят о *многолучевом рассеянии*. Просвечиваемый кристалл можно сориентировать относительно первичного пучка электронов так, что сильным окажется только один брэгговский пучок. Тогда говорят о *двухлучевом рассеянии* и при теоретическом анализе учитывают только два пучка: прямой и дифрагированный.

Задача расчета электронно-микроскопического контраста сводится к расчету интенсивности дифрагированного пучка, для решения которой существуют два метода расчета: один основан на *кинематической теории* рассеяния электронов, другой – на *динамической теории.*

В кинематической теории принимаются следующие допущения:

- интенсивность дифрагированного пучка I_g значительно меньше интенсивности прямого пучка I_0;
- отсутствует взаимодействие дифрагированного пучка с прямым ($I_0 \Leftrightarrow I_g$);
- электроны пучка испытывают лишь однократное рассеяние, т.е. выполняется условие $I_0 >> I_g$;

В процессе воздействия первичной волны каждый атом становится источником новой сферической волны, и в результате на расстояниях, больших λ, новые волны накладываются друг на друга, образуя в каждой точке пространства результирующие дифрагированные волны. При этом результирующая амплитуда дифрагированной волны описывается выражением $A_g = 1 + e^{2\pi A}$. Величина A_g называется *амплитудой рассеяния*. На расстояниях, много больших параметра решетки, волновой фронт рассеянной волны рассматривают как фронт плоской волны (приближение Фраунгофера). Амплитуду рассеяния можно записать в виде суммы ряда:

$$A_g = \sum_{m=0}^{M-1} e^{2\pi A m i}, \qquad (10.110)$$

где m – число рассеивающих центров, равное количеству атомов M, на которых волна рассеивается.

Интенсивность волны I_g представлена как

$$\left|A_g\right|^2 \approx \frac{\sin^2 \pi M A}{\sin^2 \pi A}. \qquad (10.111)$$

При рассеивании электронов от трехмерного рассеивающего объекта амплитуда рассеяния имеет вид

$$A_g = \sum_{m_1=0}^{M_1-1} \mathrm{e}^{2\pi i m_1 A_1} \sum_{m_2=0}^{M_2-1} \mathrm{e}^{2\pi i m_2 A_2} \sum_{m_3=0}^{M_3-1} \mathrm{e}^{2\pi i m_3 A_3}, \qquad (10.112)$$

Дифракционные максимумы появляются в точках пространства, где выполняются *условие Лауэ* (см. п. 9.4.6):

$$A_1 = \frac{a_1}{\lambda}(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = k a_1 (\eta - \eta_0), \qquad (10.113)$$

$$A_2 = \frac{a_2}{\lambda}(\cos\beta - \cos\beta_0) = k a_2 (\eta - \eta_0), \qquad (10.114)$$

$$A_3 = \frac{a_3}{\lambda}(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = k a_3 (\eta - \eta_0), \qquad (10.115)$$

где $k = \lambda^{-1}$, a_1, a_2, a_3 – постоянные решетки в трех направлениях; α_0, β_0, γ_0 – углы между падающей трехмерной волной и соответствующими направлениями атомных рядов; α, β, γ – углы между дифрагированной трехмерной волной и соответствующими направлениями атомных рядов; η_0, η – единичные вектора направлений движения плоской и дифрагированной волн, соответственно.

Разность хода рассеянной волны можно записать в виде:

$$a_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h_1 \lambda, \qquad (10.116)$$

$$a_2(\cos\beta - \cos\beta_0) = h_2 \lambda, \qquad (10.117)$$

$$a_3(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = h_3\lambda\,, \qquad (10.118)$$

где h_1, h_2, h_3 – целые числа.

При определении параметров a_1, a_2, a_3 трехмерной решетки обычно пользуются приемами, разработанными в рентгеновских методах исследований, например, понятием обратной решетки[1], которое упрощает вычисления:

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = \delta_{ij} \;\text{ и }\; h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3 = \boldsymbol{g}\,, \qquad (10.119)$$

где $\boldsymbol{a}_i$, $\boldsymbol{b}_j$, $\boldsymbol{g}$ – векторы прямой и обратной решеток, $s = 1$ при $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$, $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$; $i, j = 1, 2, 3$.

С помощью понятия обратной решетки условие возникновения дифракционных максимумов может быть легко сформулировано, а именно: дифракционные максимумы возникают в тех направлениях, где вектор обратной решетки $\boldsymbol{g}$ соединяет два любых узла обратной решетки (см. п. 9.4). Однако необходимо учитывать, что углы отражения малы ($2\theta \leq 6°$). Кинематическая теория применима лишь для очень тонких кристаллов – толщиной менее или порядка 10 нм.

В *динамической теории* рассматриваются эффекты многократного отражения, и учитывается взаимодействие (интерференция) прямого и дифрагированного пучков ($I_o \Leftrightarrow I_g$). Динамическая теория применима для вычисления интенсивности электронных волн, дифрагированных сравнительно толстыми кристаллами – толщиной в сотни нанометров. Результаты расчетов интенсивности дифрагированного и прямого прошедшего пучка по динамической теории хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями. Расчеты дифракционного контраста на совершенных кристаллах и кристаллах с дефектами принято выполнять в «*колонковом*» приближении суть которого заключается в следующем.

Кристалл разбивают на колонки малого поперечного сечения, ориентированные вдоль направления первичного пучка – оси Z (рис. 10.85). Принимается, что дифракция электронов в каждой колонке никак не связана с явлениями, происходящими в соседних колонках. Такое допущение справедливо в силу того, что брэгговские углы для электронных волн малы – порядка 10^{-2} рад.

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т. 1. П.1.2.4.

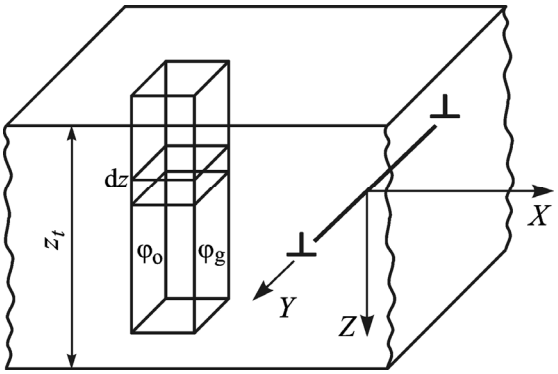


Рис. 10.85. Схема колонкового приближения при расчете дифракционного контраста

Рассмотрим явления, происходящие в элементе dz колонки с поперечным размером $x_к$ при двухлучевом рассеянии (рис. 10.86). Прямой пучок дифрагирует, и часть его интенсивности переходит в пучок I_1; дифрагированный пучок I_2 испытывает повторную дифракцию и создает пучок I_3; ослабленный первым рассеянием прямой пучок I_1 испытывает очередное рассеяние и создает пучок I_4. Соответствующие изменения амплитуд прямой и дифрагированной волн (φ_o и φ_g) в элементе колонки dz можно описать уравнениями Хови – Уэлана.

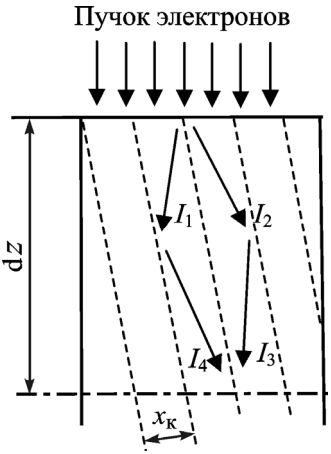


Рис. 10.86. Схема хода лучей, используемая при выводе уравнений динамической теории рассеяния

Для совершенного кристалла с учетом нормальной и аномальной абсорбции электронов уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}z} = -\pi\frac{\xi_g}{\xi'_0}\varphi_0 + \pi\left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g}\right)\varphi_g \qquad (10.120)$$

и $$\frac{\mathrm{d}\varphi_g}{\mathrm{d}z} = \pi\left(i - \frac{\xi_g}{\xi'_g}\right)\varphi_0 + \left(-\pi\frac{\xi_g}{\xi'_0} + 2\pi i w\right)\varphi_g\,, \qquad (10.121)$$

где $\boldsymbol{g}$ – вектор обратной решетки, ξ_g – экстинкционная длина, w – параметр отклонения от отражающего положения, ξ'_g и ξ'_0 – параметры аномальной абсорбции.

Первое уравнение учитывает интерференцию пучков I_1 и I_3, второе – пучков I_2 и I_4. В представленных уравнениях (10.120 и 10.121) используются безразмерные нормированные линейные координаты, отнесенные к экстинкционному расстоянию ξ_g.

Параметротклонения равен $\boldsymbol{w} = \xi_g \boldsymbol{s}$, где $\boldsymbol{s}$ – интерференционная ошибка (невязка) – вектор, определяющий отклонение сферы Эвальда от рассматриваемого узла кристаллической решетки. Поскольку ошибка $\boldsymbol{s}$ параллельна направлению первичного пучка (оси Z), то в выражении для $\boldsymbol{w}$ ее можно записать в скалярном виде.

Решение системы уравнений (10.120 и 10.121) позволяет определить интенсивность прямой волны $I_0 = |\varphi_0|^2$ и дифрагированной $I_g = |\varphi_g|^2$ на нижней поверхности кристалла в основании колонки. Предполагается, что на верхнюю поверхность падает электронная волна единичной амплитуды.

Интенсивность прямой волны I_0 определяет контраст на *светлопольном изображении* (когда в апертурную диафрагму попадает только прямой пучок), а интенсивность дифрагированной волны I_g порождает контраст *темнопольного изображения* (апертурная диафрагма пропускает только дифрагированный пучок).

Если абсорбция электронов (нормальная и аномальная) пренебрежимо мала, то параметры ξ'_0 и ξ'_g стремятся к бесконечности и уравнения (10.120 и 10.121) принимают вид:

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}z} = \pi i \varphi_g \qquad (10.122)$$

и $$\frac{\mathrm{d}\varphi_g}{\mathrm{d}z} = \pi i \varphi_0 + 2\pi i w \varphi_g\,. \qquad (10.123)$$

Аналитическое решение этой системы уравнений имеет вид:

$$\left|\varphi_g(z_t)\right|^2 = 1 - \left|\varphi_0(z_t)\right|^2 = \frac{1}{1+w^2}\sin^2\left(\pi z_t\sqrt{1+w}\right), \qquad (10.124)$$

где z_t – толщина совершенного кристалла в единицах ξ_g.

Из соотношения (10.124) видно, что без учета абсорбции темнопольное и светлопольное изображения совершенного кристалла являются взаимно дополнительными. Это свойство наблюдается экспериментально в тонких кристаллах, для которых абсорбция незначительна. Кроме того, при изменении параметра отклонения w от отражающего положения происходят осцилляции интенсивности прямой и дифрагированной волн. Соответствующие осцилляции представлены графически на рис. 10.87 в виде «кривых качания», которые показывают изменение интенсивности при последовательном повороте кристалла относительно отражающего положения. Если электронный пучок просвечивает упруго изогнутый кристалл, то в направлении, перпендикулярном оси изгиба, непрерывно изменяется w и на изображении кристалла появляется серия полос, которые называют *изгибными экстинкционными контурами*. При отсутствии абсорбции интенсивность полос, занимающих симметричные положения относительно $w = 0$, одинакова.

Абсорбция существенно изменяет интенсивность, в первую очередь для прямой волны.

Интенсивность светлопольного и темнопольного изображений совершенного кристалла зависит не только от w, но и от z_t. Это приводит к тому, что изображение клиновидного кристалла оказывается полосчатым. Соответствующие полосы называют *толщинными экстинкционными контурами*. При $w = 0$ расстояние между соседними толщинными контурами отвечает изменению толщины кристалла на величину ξ_g.

Уравнения (10.123 и 10.124) описывают дифракцию электронов в совершенном кристалле, свободном от упругих деформаций и дефектов кристаллического строения. В таком кристалле все атомы (или элементарные ячейки) занимают вдоль анализируемой колонки однотипные позиции, предписываемые геометрией кристаллической решетки. Если же в кристалле имеется дефект, например, дислокация, то возникают смещения атомов относительно равновесных позиций,которые характеризуются функцией смещений – вектором $\boldsymbol{R}$. Для колонки, вырезанной в кристалле с дислокацией,

величина $\boldsymbol{R}$ зависит от координаты z, расстояния между колонкой и линией дислокации и природы дислокации.

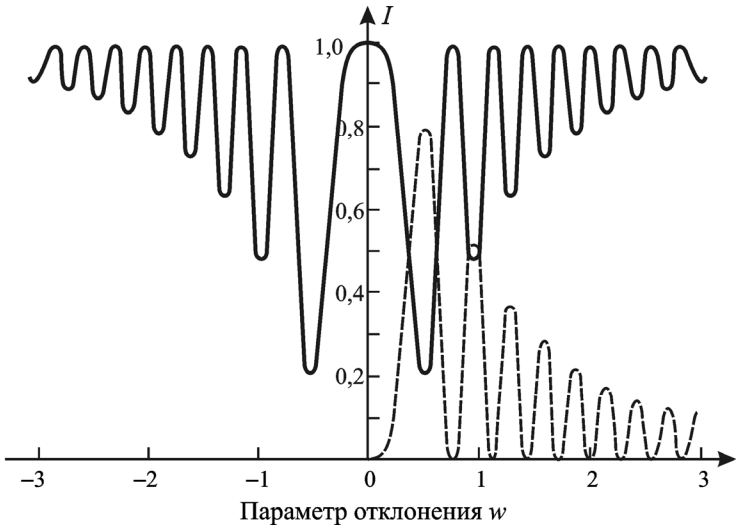


Рис. 10.87. Графики изменения интенсивности прошедшей (сплошные линии) и дифрагированной (пунктирные) волн в зависимости от величины w для кристалла толщиной $z_t = 4\xi_g$ (абсорбция отсутствует)

С точностью до фазового множителя систему уравнений можно представить в виде

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_0}{\mathrm{d}z} = -\pi\frac{\xi_g}{\xi_0'}\varphi_0 + \pi\left(i - \frac{\xi_g}{\xi_g'}\right)\varphi_g \qquad (10.125)$$

и

$$\frac{\mathrm{d}\varphi_g}{\mathrm{d}z} = \pi\left(i - \frac{\xi_g}{\xi_g'}\right)\varphi_0 + \left[-\pi\frac{\xi_g}{\xi_0'} + 2\pi i w\left(w + \xi_g\beta'\right)\right]\varphi_g, \quad (10.126)$$

где $\beta = \boldsymbol{g}\,\mathrm{d}\boldsymbol{R}/\mathrm{d}z$.

В итоге проблема исследования контраста на изображении дефекта сводится к двум самостоятельным задачам. Первая из них заключается в выборе модели дефекта и отыскании его поля смещений $\boldsymbol{R}$ методами теории упругости. Вторая же задача состоит из решения уравнений Хови – Уэлана в виде (10.125 и 10.126). В аналитическом виде решение этих уравнений возможно только для

совершенных кристаллов, когда $\boldsymbol{R} = 0$. В остальных случаях приходится прибегать к численным методам.

Дифракция на тонких кристаллах. Если ввести допущение, что интенсивность дифрагированной волны определяется атомами M_1, M_2, M_3, где M_1 и M_2 – большие числа, а M_3 – малое, то зависимость интенсивности дифрагированной волны от толщины объекта можно представить в виде выражения

$$f \approx \frac{\sin^2 \pi MA}{\sin^2 \pi A}. \qquad (10.127)$$

Опыт показывает, что тонкие кристаллы толщиной около 10 нм дают хорошую контрастную дифракцию, и их можно наклонять на большие углы, не снижая качества дифракционной картины. Интенсивность дифракционных рефлексов в электронных микроскопах определяют только качественно, однако существуют приемы, которые позволяют получать количественные величины, например, путем измерения почернения фотопластинки в местах расположения дифракционных рефлексов.

Вместе с тем, очевидно, что яркость рефлексов связана с рассеивающей способностью атомов, так как электронные лучи взаимодействуют в основном не с электронами атома (как рентгеновское излучение), а с потенциальным полем ядра, частично экранированным электронами. Поэтому интенсивность дифрагированной волны электронов в 10^6–10^8 раз выше, чем у рентгеновского излучения. Обычно для расчета интенсивности дифрагированной волны пользуются выражением:

$$f(\theta) = \frac{M_0 e^2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin\theta} \right)^2 (Z - f_r), \qquad (10.128)$$

где Z – заряд ядра рассеивающего атома, f_r – функция экранирования электрического поля ядра.

Контрастность (острота) *рефлексов электронограмм* зависит, в том числе и от исследуемого объекта. На ширину рефлекса влияют дефекты структуры, искажения решетки (вследствие внутренних или внешних напряжений и т.п.). Оценить влияние на ширину рефлекса 2β размеров отдельных кристаллитов или мелкодисперсных включений можно по формуле

$$\beta = \frac{k\lambda}{\delta \cos\theta}, \qquad (10.129)$$

где k – постоянная, $k = 0{,}89 - 1{,}0$; δ – характерный размер кристаллита или включения.

Поскольку в электронной микроскопии применяются апертурные углы $\theta \le 10^{-4}$ рад, то заметное уширение рефлекса происходит для кристаллитов или включений с размерами меньше10 нм. Поэтому с помощью электронной микроскопии удается идентифицировать очень мелкие выделения, в отличие от рентгеновских методов (где при размере объектов менее 100 нм рефлексы уже перекрываются и возможно ошибочное заключение о наличии аморфной структуры).

Особенность дифракции электронов на материалах связана с тем, что в просвечивающих электронных микроскопах ускоряющее напряжение не ниже 50–100 кВ ($\lambda = 0{,}006 - 0{,}003$ нм), поэтому радиус сферы Эвальда R больше вектора обратной решетки на два–три порядка. И, как следствие, проекция дифракционной картины на плоскость (фотопластинка или люминесцентный экран) имеет незначительные искажения.

Расчет электронограмм. Методика расчета электронограмм позволяет по положению дифракционных рефлексов определять межплоскостные расстояния в материале, и основана на геометрии электронографа, где основным параметром является постоянная прибора B – величина расстояния от пушки до изображения. При этом расчет электронограмм основывается на уравнении Вульфа–Брэгга $n\lambda = 2d \sin\theta$, где λ – длина волны электронов в пучке, n – целое число, d – межплоскостное расстояние, θ – угол между направлением электронного пучка и атомной плоскостью.

Дифракционная постоянная электронного микроскопа является важным параметром для расшифровки электронограмм. Исходя из того, что размер электронограмм определяется дифракционной длиной микроскопа L (эффективное расстояние между объектом и фотопластинкой), связь между L и расстоянием r между дифракционными максимумами и центральным пучком определяется выражением $\mathrm{tg}\,2\theta = r/L$. При $\theta \to 0$ уравнение дифракции представляют как $2 \cdot r \cdot d = 2 \cdot \lambda \cdot L = \mathrm{const}$. Произведение $2 \cdot \lambda \cdot L = B$ называют *дифракционной постоянной прибора*, так как отдельное определение

λ и L затрудненно (λ – зависит от ускоряющего напряжения, L – от оптических параметров прибора). Дифракционную постоянную B обычно рассчитывают для известных веществ. Например, для Al определяют величину B, измеряя диаметр первых четырех дифракционных колец D_{hkl} при известных d_{hkl} (0,122; 0,143; 0,202; 0,233 нм). С целью повышения точности измерений межплоскостных расстояний применяется совмещенное фотографирование электронограмм от эталонного вещества и изучаемого объекта. Если электронограмма представляет собой серию концентрических колец (случай мелкодисперсного поликристаллического объекта), то измеряются, как правило, диаметры первых двух колец, расположенных ближе к центру.

Формирование изображения в рассеянных электронах. Описание закономерностей формирования изображения объекта в прошедших (рассеянных) электронах основывается на теории Аббе. Одним из основных постулатов теории формирования изображения в ПЭМ является предположение о соответствии получаемого изображения реальному объекту, т.е. если оптическая система формирует изображение без искажений и улавливает весь дифрагированный пучок электронов, то изображение правильно передает распределение амплитуд и фаз излучения, рассеянного в объеме объекта. Таким образом, получение изображения объекта связано с формированием дифракционной картины в задней фокальной плоскости линзы (рис. 10.88).

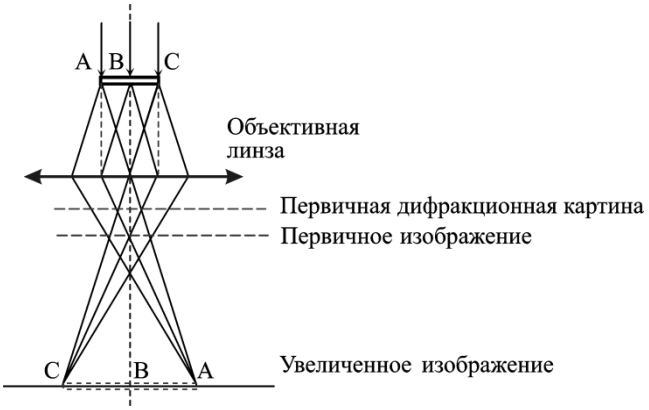


Рис. 10.88. Схема формирования изображения в поле объективной линзой (по W.Glazer)

В случае идеальной линзы прошедшую электромагнитную волну можно полностью реконструировать в плоскости изображения, поскольку волна сохраняет правильное соотношение фаз и в формировании дифракционной картины участвует все излучение. В реальной же линзе заметная часть излучения отсекается конечной апертурой, а прошедшая часть излучения искажается из-за аберраций линзы. Необходимо также учитывать, что в электронной микроскопии, как правило, излучение является когерентным, т.е. существует связь между фазами электронной волны, рассеянной соседними точками объекта, которые могут дать на изображении сложные интерференционные картины.

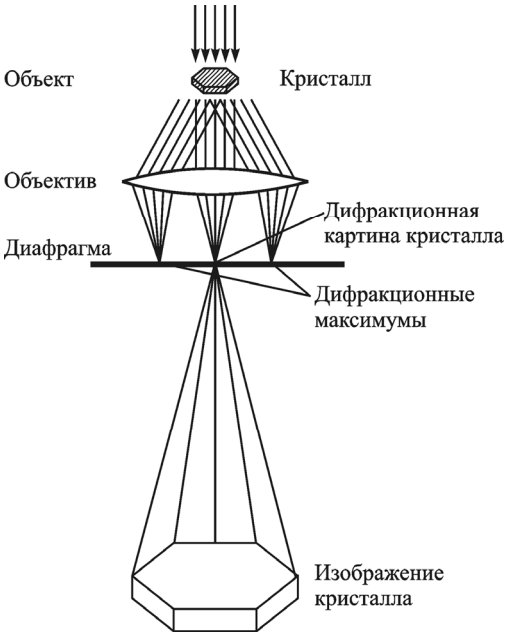


Рис. 10.89. Схема формирования изображения тонкого кристалла центральным пучком электронов в реальной объективной линзе

Получение изображения с минимальными искажениями удается достичь путем существенного уменьшения угла апертуры ($\theta < 10^{-6}$ рад) и применения параксиальных аксиально-симметричных пучков (рис. 10.89). Использование практически параллельного пучка электронов для формирования изображения позволяет в ряде случаев применять простые и очевидные приближения, развитые для световой оптики.

10.6.2. Конструкция просвечивающего электронного микроскопа

На рис. 10.90 представлена схема оптической колонны просвечивающего электронного микроскопа, которая состоит из осветите-

теля на основе тетродной схемы, включающего трехэлектродную электронную пушку с термоэмиссионным катодом *1*, конденсорные линзы и ограничивающие диафрагмы *2, 3*, объективной *6*, промежуточной *9* и проекционной*20* линз и люминесцентного экрана *21* (см. п. 10.1).

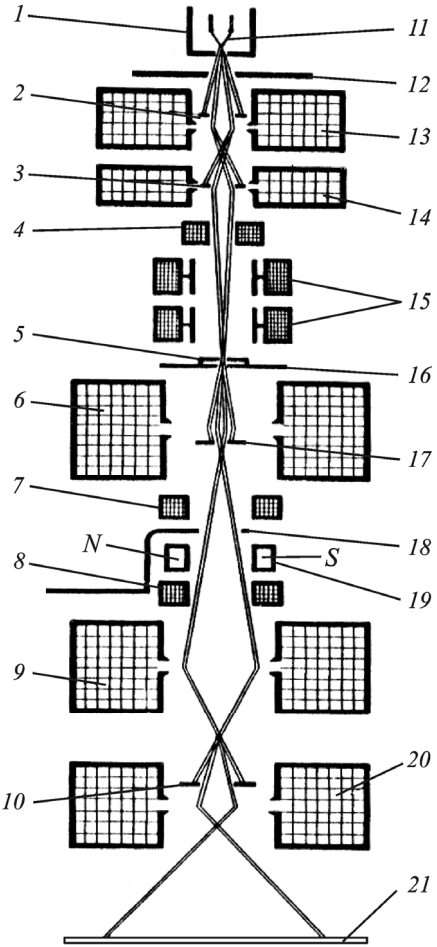


Рис. 10.90. Схема оптической колонны микроскопа:

1 – фокусирующий электрод (цилиндр Веннельта),
2 – диафрагма первого конденсора,
3 – диафрагма второго конденсора,
4 – сигматор второго конденсора,
5 – исследуемый объект,
6 – объективная линза
7 – стигамтор объективной линзы,
8 – стигматор промежуточной линзы,
9 – промежуточная линза,
10 – диафрагма,
11 – катод,
12 – анод,
13 – первая конденсорная линза,
14 – вторая конденсорная линза,
15 – электромагнитные призмы,
16 – столик перемещения объектов,
17 – апертурная диафрагма,
18 – селекторная диафрагма,
19 – механизм юстировки объектива,
20 – проекционная линза,
21 – люминесцентный экран

Главным назначением осветителя является получение сфокусированного однородного по сечению пучка электронов диаметром менее 10 мкм, который направляется на изучаемый объект. После объекта пучок попадает в магнитное поле объективной линзы, которая позволяет регулировать увеличение $M = 50 – 100$, получать четкое изображение участков объекта и дифракционную картину от объекта. Промежуточная линза

плавно регулирует увеличение $M = 50 – 300$ и переводит микроскоп в режим дифракции или *микродифракции* с отдельных участков объекта (рис. 10.91). Для получения высококачественного изображения оптическая колонна оснащена дополнительными элементами: электромагнитными призмами для управления перемещением пучка, столиком перемещения образца, стигматорами объективной и промежуточной линз, селекторной диафрагмой.

Конечное изображение на люминесцентном экране создается проекционной линзой (её увеличение изменяется незначительно $M \approx 100$). Общее увеличение изображения оценивают, как произведение коэффициентов увеличения от каждой линзы, участвующей в формировании изображения, т.е. $M_{\text{общ.}} = M_{\text{ол}} \cdot M_{\text{пром.л.}} \cdot M_{\text{проек.л.}}$. Для работы при больших увеличениях и высоком разрешении необходимо тщательно юстировать оптическую систему микроскопа, для этого предусмотрены конструктивные элементы, позволяющие проводить предварительную механическую юстировку (совмещение оптических осей электронных линз) и более точную – электромагнитную юстировку, компенсирующую аберрации линз. Несмотря на тщательную юстировку оптической системы, на поверхность люминесцентного экрана в лучшем случае попадает лишь малая часть (10^{-4} от первоначального) тока, падающего на объект. Поэтому при работе на микроскопе важен оптимальный выбор размера апертурной диафрагмы, ускоряющего напряжения для конкретного объекта и режима увеличения изображения. В современных микроскопах с целью снижения энергетической нагрузки на образец и повышения качества изображения вместо люминесцентных экранов применяют электронные преобразователи изображения на основе микроканальных пластинок (см. п. 10.1.4), которые позволяют выводить информацию на экран монитора и проводить обработку изображения по заданной программе непосредственно в процессе изучения участка поверхности исследуемого образца.

На рис. 10.92 представлен внешний вид оптической колонны современного ПЭМ с максимальным ускоряющим напряжением 100 кВ. Как видно из рисунка, в комплект колонны дополнительно входят также устройства для охлаждения объектов и бинокулярный микроскоп ($M = 10 – 15$) для более детального изучения картины на люминесцентном экране. Как правило, камера образца снабжается

шлюзовым устройством, позволяющим во время работы проводить смену объектов.

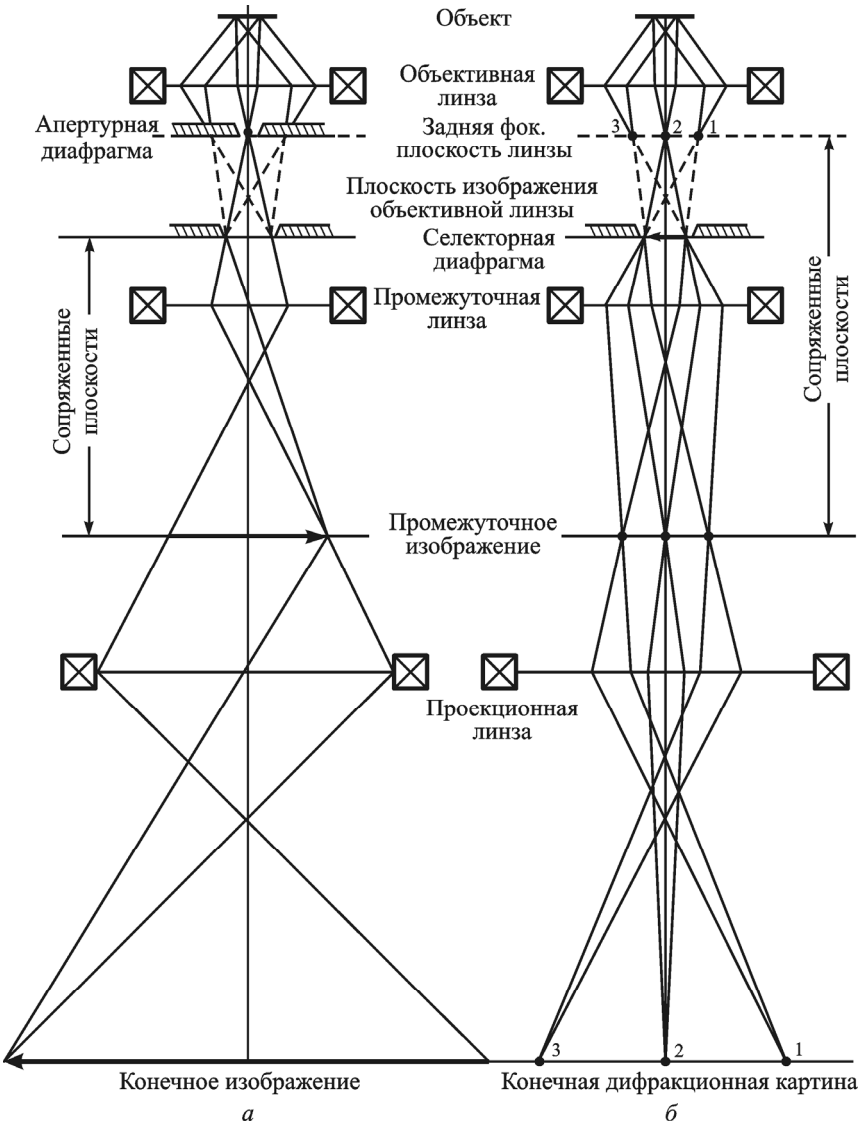


Рис. 10.91. Схема совместного формирования изображения объекта (*а*) и дифракционной картины (*б*)

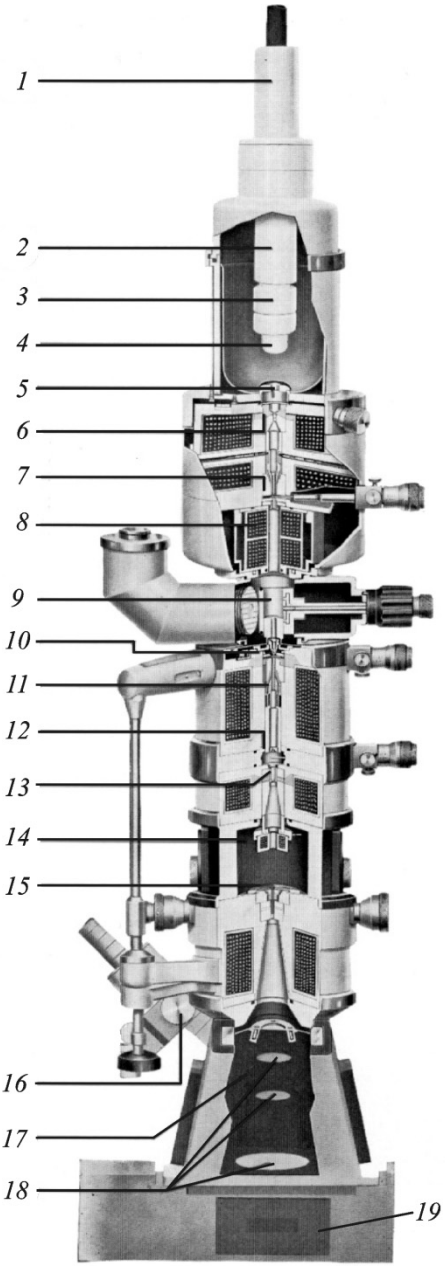


Рис. 10.92. Внешний вид оптической колонны микроскопа:
1 – Высоковольтный кабель
2 – Электронная пушка
3 – Катод
4 – Цилиндр Веннельта (модулятор)
5 – Анод
6 – Первая конденсорная линза
7 – Вторая конденсорная линза
8 – Обмотки системы наклона и перермещения электронного луча
9 – Камера образца
10 – Объективная линза
11 – Апертурная диафрагма
12 – Стигматор
13 – Промежуточная линза
14 – Дифракционная камера
15 – Проекционная линза
16 – Бинокуляр (оптический микроскоп)
17 – Тубус (камера наблюдения)
18 – Флуоресцентные экраны
19 – Фотомагазин (камера с фотопластинками и сменным механизмом)

Конструктивно все элементы оптической колонны вакуумно-плотно соединены между собой, и сама оптическая колонна подключена к высоковакуумной откачивающей системе. При конструировании просвечивающих микроскопов уделяется особое внимание защите персонала от тормозного излучения, возникающего в области расположения изучаемого объекта и люминесцентного экрана (фотопластинок).

Современные ПЭМ оснащаются дополнительным оборудованием, позволяющим в процессе работы проводить параллельно элементный и структурный анализ микрообъектов. В ряде случаев целесообразно предусматривать два режима работы просвечивающего микроскопа, т.е. в режиме обычного просвечивающего микроскопа и в режиме растрового микроскопа. Причем во втором случае оператор получает изображение, как в прошедших, так и во вторичных электронах (изображение, как в РЭМ). Такой режим работы существенно облегчает изучение сложных по структуре и составу объектов, позволяет более объективно делать заключение о структурно-фазовом состоянии и элементном составе изучаемых материалов. Современные ПЭМ оснащаются рентгеновским микроанализатором и программным комплексом для обработки спектров. В качестве детектирующих устройств рентгеновского излучения обычно применяют полупроводниковые детекторы, которые работают при криогенных температурах. Благодаря их высокой разрешающей способности и удовлетворительной чувствительности возможно изучение элементного состава весьма мелких объектов.

10.6.3. Применение метода просвечивающей электронной микроскопии для изучения структуры материалов

Режимы работы ПЭМ при изучении строения материалов. Формирование контраста. Если объект освещается параллельным (параксиальным) пучком электронов, то после его прохождения пучок содержит электроны, двигающиеся параллельно оптической оси, и электроны, рассеянные на различные углы. Если при отсутствии аберраций все прошедшие электроны достигают поверхности люминесцентного экрана, то изображение представляет собой однородное светлое пятно. Причиной формирования такой картины является точное сопряжение плоскостей «предметов» и плоскостей

«изображений», т.е. разность фаз отсутствует. При достаточно большой толщине объекта часть электронов, двигающаяся вблизи поля ядра атомов объекта, отдаст некоторую долю своей энергии. В итоге на люминесцентном экране появятся области с меньшей яркостью, которые соответствуют участкам в объеме объекта с повышенной потерей энергии проходящих электронов, например, за счет присутствия атомов большой массы.

Формирование контраста изображения с учетом различной атомной массы материала мишени называется *атомным контрастом* или *амплитудным контрастом*. Интенсивность электронного излучения связана с толщиной объекта z_t как: $I = I_0 \exp(-\mu z_t)$, где μ – линейный коэффициент ослабления электронного излучения.

Амплитуда электронной волны после прохождения объекта имеет вид $\sqrt{I} \approx \exp(-0,5\mu z_t)$. Такой режим получается при гауссовой фокусировке, т.е. когда объект находится в фокальной плоскости объективной линзы и вклад от фазового контраста отсутствует. Изображение при таком режиме фокусировки соответствует (кажущемуся) прозрачному объекту. Этот режим обычно используется при работе с высоким разрешением для установки начальной фокусировки. Контраст изображения создается за счет частичного нарушения сопряжения плоскостей «предмета» и «изображения» Δf, а также за счет регулируемой сферической аберрации $C_{\text{сф}}$, когда часть прошедших электронов удаляется из пучка в результате подобранного определенного размера апертурый диафрагмы. На практике для получения высокого качества изображения часто применяют совместно сферическую аберрацию и нарушение сопряжения плоскостей (дефокусировку). Однако необходимо учитывать тот факт, что при определенных соотношениях между сферической аберрацией $C_{\text{сф}}$ и дефокусировкой Δf изображение правильно воспроизводит только отдельный участок объекта. Остальные участки в той или иной степени искажаются.

Предельное разрешение. Считается, что максимальное разрешение электронного микроскопа ограничено величиной $D_{\text{мин}} \approx \sqrt[4]{C_{\text{сф}}\lambda^3}$. Простейший способ оценки разрешающей способности микроскопа заключается в анализе максимального совмест-

ного влияния дифракции и сферической аберрации на качество изображения, например, искажения размеров точечного источника, которое «размазывается» в круг диаметром $D_T = MC_{сф}\theta^3 + 0{,}6M\lambda\theta^{-1}$. Более точный учет вклада обоих факторов дает простое соотношение между минимально разрешаемым размером объекта, сферической аберрацией и дифракцией:

$$D_{мин} = \text{const} \cdot \sqrt[4]{C_{сф}\lambda^3}, \qquad (10.130)$$

где const – изменяется от 0,43 до 0,91.

Причем меньшее значение const соответствует небольшой дефокусировке, а большее значение – полному сопряжению плоскости предмета с плоскостью изображения.

Глубина резкости. Под глубиной резкости принято понимать интервал перемещений объекта, когда детали объекта еще хорошо различаются. Если диаметр кружка обозначить через D_0, который равен предельному разрешению $D_{мин}$, то предельный размер неровностей оценивается как: $\Delta z \approx D_0\theta^{-1}$. Поскольку в электронном микроскопе используются малые апертуры, то глубина резкости может достигать больших величин. Например, при предельном разрешении 10 нм и апертурном угле $\theta = 5 \cdot 10^{-4}$ рад глубина резкости составляет $\Delta z \approx 4$ мкм.

Темнопольный режим. В ряде случаев, для получения более полной информации о структуре объекта применяют режим темнопольного изображения (рис. 10.93), который заключается в исключении из формирования изображения электронов, идущих под углом, равным или меньше апертурного (рис. 10.93,*б*,*в*).

Для этого применяют наклон осветителя на углы до $1 – 2^o$, введение кольцевой диафрагмы между электронной пушкой и конденсорным блоком или смещение апертурной диафрагмы объективной линзы. Как правило, контраст в режиме темнопольного изображения выше, поэтому этот режим применяют для изучения сложных по составу препаратов, содержащих разные фазы. В режиме дифракции *темнопольный режим* позволяет выделить отдельные кристаллографические направления, соответствующие разным фазам, что существенно облегчает идентификацию электронограмм.

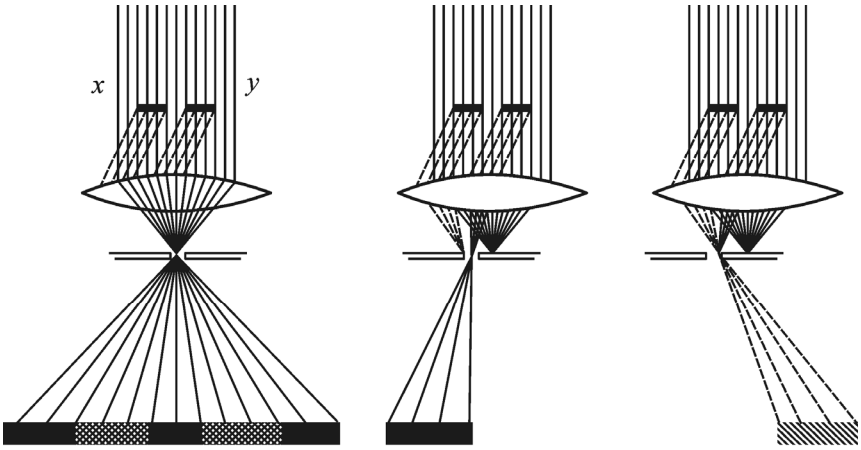


Рис. 10.93. Схема формирования темнопольного изображения пучком электронов: *а* – прошедших параллельно оптической оси; *б* – прошедших под определенным углом к оптической оси; *в* – выделенных смещенной апертурной диафрагмой

Полосы равной толщины. Если интенсивность дифрагированного пучка соизмерима с первичным пучком, то это вносит изменения в картину дифракции, изложенную применительно к однолучевому формированию дифракции и изображения. Расчет амплитуды атомного рассеяния показывает, что уже при 20–30 атомных плоскостях энергия дифрагированного пучка соизмерима с первичным (в ряде случаев несет основную часть энергии). Расчет интенсивности пучка I_g после объекта в двухлучевом приближении можно провести по приближенной формуле

$$I_g = 1 - I_0 = \left(\frac{\pi}{\xi_g}\right)^2 \frac{\sin^2 \pi z V}{(\pi V)^2}, \qquad (10.131)$$

где I_0 – интенсивность прямого пучка после объекта, V – эффективный объем элементарной ячейки, ξ_g – параметр (экстинкционная длина), зависящий от материала и индексов отражающей плоскости.

Эффективный объем равен $V = (\vartheta^2 + \xi^{-2})^{0,5}$, где ϑ – отклонение кристалла от точного отражающего положения. Величину ξ находят из выражения $\xi_g = \pi V_0 \cos\theta / \lambda f(\theta) F_g(\theta)$, где V_0 – объем элементар-

ной ячейки, $f(\theta)$ – амплитуда атомного рассеяния, $F_g(\theta)$ – структурный фактор соответствующего рефлекса.

Периодическое изменение интенсивности для прямого и дифрагированного пучков в зависимости от толщины образца z_x определяется выражением:

$$J_{g_0} = \frac{\sin^2\theta\pi(z_x / \xi_g)}{\xi_g}. \qquad (10.132)$$

Например, в клиновидном кристалле (рис. 10.94), в местах, где толщина кратна ξ_g, происходит «погасание» дифракционного максимума. При конечном отклонении кристалла с увеличением ν ширина полос и расстояние между ними уменьшаются. В настоящее время для важнейших материалов и отражений от их атомных плоскостей значения ξ_g табулированы.

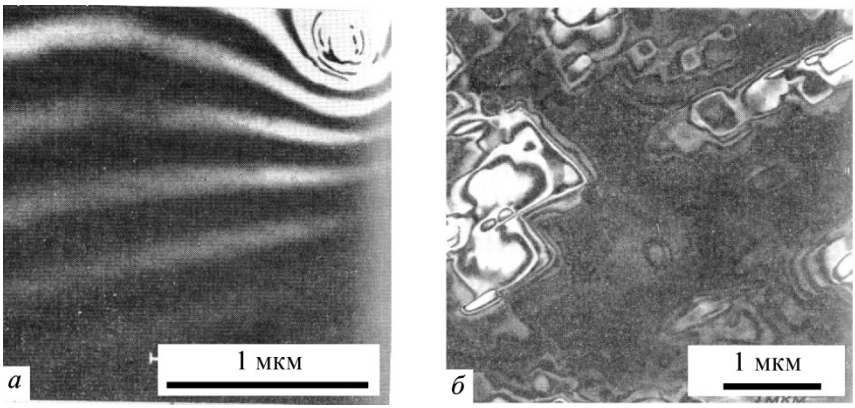


Рис. 10.94. Фотографии металлических фольг:
а – клиновидное утонение; *б* – неоднородное утонение

Наблюдение дефектов. Дефекты кристаллической структуры – это нарушения периодического строения кристаллической структуры, в результате которых нарушается строгая периодичность расположения атомов в пространстве. Такие нарушения вызваны присутствием как точечных дефектов, так и их групп (дислокации, поры и т.п.). Характер контраста при этом определяется не только природой дефекта кристаллической структуры, но и его расположением относительно поверхности образца. Контраст изображения

дефекта может изменяться в широких пределах, и его природа определяется в результате комплексного подхода, учитывающего тип кристаллической решетки, возможные внутренние механические напряжения, условие выполнения дифракции (Вульфа–Брэгга).

Дефект упаковки. Приблизительный расчет контраста выполняется в предположении о наличии заметной деформации вблизи дефекта, занимающей узкую часть вдоль распространения дифрагированного луча. Функция рассеяния может быть записана в виде:

$$A_g = \mathrm{g}(A_1, A_2) \sum_{m_3=0}^{M_3-1} \exp[2\pi i m_3(\boldsymbol{a}_3 + \boldsymbol{b}_i)(\mathbf{g} - \boldsymbol{b})], \quad (10.133)$$

где $\boldsymbol{b}_i$ – параметр искажения кристаллической решетки вблизи дефекта, $\boldsymbol{g}$ – вектор обратной решетки, $\boldsymbol{b}$ – дополнительный вектор. Приближенное решение ряда:

$$A_g \approx \int_0^{z_t} \exp[i\alpha(z)] \cdot \exp(2i\pi g z)\mathrm{d}z\,, \quad (10.134)$$

где $\alpha(z)$ – фазовый угол, зависящий от толщины фольги z_t.

Это уравнение является основным в кинематической теории дифракционного контраста. Основной задачей при решении этого уравнения является определение функции $\alpha(z)$.

Для дефекта упаковки, расположенного на глубине z_x, уравнение (10.134) принимает вид:

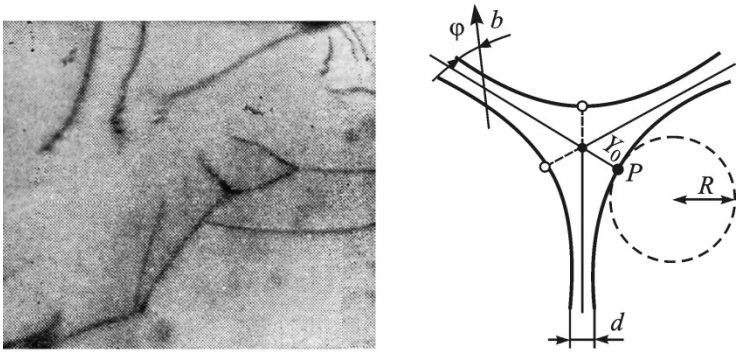
$$A_g \approx \int_0^{z_x} \exp(-2i\pi g z)dz + \int_{z_x}^{z_t} \exp(i\alpha) \cdot \exp(2i\pi g z)dz, \quad (10.135)$$

где $\alpha = 2/3n\pi$ для кристаллической решетки типа ГЦК, $n = h + k + l$.

Дефекты упаковки характеризуются тем, что атомы той части кристалла, которая находится над дефектом, смещены по отношению к атомам остальной части кристалла на величину вектора сдвига (или вектора Бюргерса частичной дислокации). В случае ГЦК кристалла этот вектор $\boldsymbol{b} = a/6$ <112>.

Величина дополнительной разности фаз $\Delta\Phi$ имеет значения $2\pi/3$. Например, для отражения (200) $\boldsymbol{g} = 2/a$ [100], тогда $\Delta\Phi = 2\pi\boldsymbol{g} = 2\,(2/a)$ [100] и $a/6$ [112] $= 2\pi/3$.

Для разных колонок длина результирующей амплитуды периодически изменяется. Поэтому дефект упаковки виден как система светлых и темных полос. Число полос и расстояния между ними зависят от наклона плоскости дефекта, от ориентировки фольги и от толщины фольги. Изображение дефекта упаковки на фотографиях ограничивается частичными дислокациями и линиями пересечения плоскости дефекта упаковки с поверхностями фольги. Такой вид изображение имеет при достаточно малой энергии дефекта упаковки γ. При значительной величине γ дефекты упаковки можно обнаружить в тройных узлах сетки дислокаций (рис. 10.95,*а*) или при использовании метода слабого пучка.



а *б*

Рис. 10.95. Дефект упаковки, образованный в тройном узле сетки, расщепленных дислокацией: *а* – микрофотография сплава на основе кобальта после закалки и слабой деформации; *б* – схема тройного узла (к определению энергии дефекта упаковки)

Теория контраста, учитывающая поглощение, доказывает, что в достаточно толстой фольге ($z_t > 6T_0$) вид первой полосы от верхнего края зависит только от знака дополнительной разности фаз, связанной с вектором Бюргерса частичной дислокации: если $\Delta\Phi = 2\pi/3$, то наблюдается первая светлая полоса в светлом поле, если $\Delta\Phi = -2\pi/3$, то первая полоса будет темной.

Как известно, дефекты упаковки существуют двух типов– внедрения и вычитания[1]. Энергию дефекта упаковки можно изме-

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ. Т.1. П.2.2.6.

рить по ширине расщепления дислокации. Равновесная ширина дефекта w_x связана с энергией дефекта γ следующим соотношением:

$$w_x = \frac{Gb_1b_2}{2\pi\gamma}\left(\frac{2-\nu}{1-\nu}\right)\left(1-\frac{2\nu\cos 2\alpha}{2-\nu}\right), \qquad (10.136)$$

где G – модуль сдвига; ν – коэффициент Пуассона; α – угол между суммарным вектором Бюргерса и дислокационной линией; b_1, b_2 – модули векторов Бюргерса частичных дислокаций.

Эта формула неточна из-за изменения равновесия при пересечении дефекта упаковки с поверхностью фольги. Кроме того, положение осложняется из-за взаимодействия разных дислокаций. Наиболее точная оценка энергии дефекта упаковки возможна по тройным узлам, расположенным параллельно поверхности фольги. В конфигурации, изображенной на рис. 10.95,*б*, кривизна частичных дислокаций уравновешивается поверхностной энергией дефекта упаковки. Для оценки энергии дефекта необходимо измерить радиус кривизны R частичных дислокаций у растянутых узлов

$$\gamma = Gb2/4\pi R \ln (R/b).$$

При этом следует использовать симметричные узлы, входящие в состав регулярной сетки на максимальном удалении от поверхности, т.е. в середине фольги.

Дислокации. На рис. 10.96 представлена фотография дислокационной сетки, которая выявляется благодаря небольшой разориентировке субзерен по обе стороны сетки.

Обычно для наблюдения дислокаций необходимо образец наклонять (применять гониометрическое устройство), при этом возможно определение вектора Бюргерса. Вектор Бюргерса определяют, выявляя систему плоскостей (*hkl*), которая формирует контраст изображения объекта, но не создает контраста изображения дислокации.

Для краевой дислокации только при расположении отражающей плоскости перпендикулярно к линии дислокации контраст полностью исчезает, поскольку и основные смещения атомов (вдоль вектора Бюргерса) и так называемые побочные смещения (перпендикулярно плоскости скольжения) лежат именно в этой плоскости. Это соответствует дополнительному (к условию $\boldsymbol{g}\,\boldsymbol{b} = 0$) условию

исчезновения контраста ($\boldsymbol{g}\ \boldsymbol{b}$) $\boldsymbol{l} = 0$, где $\boldsymbol{l}$ – вектор направления линии дислокации.

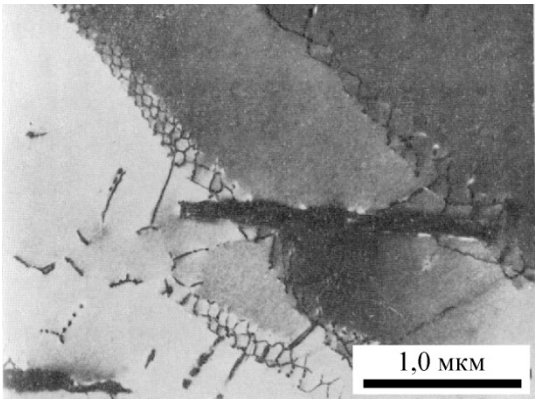


Рис. 10.96. Фотография металлической фольги с дислокационной сеткой

Специфический (остаточный) контраст в изображении дислокаций возникает вследствие анизотропии модуля упругости кристалла, которая нарушает симметрию смещений атомов вокруг дислокаций. Кроме того, специфический контраст наблюдается в местах выхода линии дислокации на поверхность фольги в результате поверхностной релаксации и присутствия частиц выделений на дислокациях. При изменении вдоль линии дислокации вектора $\boldsymbol{l}$, контраст практически изменяется не очень сильно, поэтому условие невидимости дислокации при наличии краевой компоненты вектора Бюргерса также оказывается неочень жестким: изображение краевой дислокации исчезает при ($\boldsymbol{g}\ \boldsymbol{b}$) $\boldsymbol{l} < 0{,}64$.

Винтовая дислокация, расположенная параллельно поверхности фольги, вызывает различные смещения атомов в зависимости от их положения относительно линии дислокации. Атомы, расположенные выше и ниже центра дислокации, смещены на половину вектора Бюргерса $\boldsymbol{b}$. Если считать, что смещения атомов происходят в упругой среде, то вектор смещения атома с вертикальной координатой z в столбике, отстоящем от центра винтовой дислокации на расстоянии x, равен $\boldsymbol{R} = (\boldsymbol{b}/2\pi)\ \mathrm{arctg}\, z/x = \boldsymbol{b}\varphi/2\pi$. Как и вектор Бюргерса, вектор $\boldsymbol{R}$ имеет только компоненту вдоль оси $xA_R = \int_{zt} \exp(2\pi isz) \exp(in\varphi)\, \mathrm{d}z$, поэтому при $n = \boldsymbol{g}\ \boldsymbol{b} = 0$ контраст возле

дислокации отсутствует. Это условие имеет простой физический смысл: контраст отсутствует, если вектор Бюргерса лежит в отражающей плоскости, т.е. атомные смещения, параллельные отражающим плоскостям, не изменяют интенсивности.

Очевидно, при заданном положении кристалла выявляются не все дислокации. Для получения дифракционного контраста от разных дислокаций, необходимо наклонить кристалл (т.е. приблизиться к другому отражающему положению, соответствующему вектору $\boldsymbol{g}$ другого направления).

Определение вектора Бюргерса основано на том, что контраст у дислокации исчезает или существенно ослабляется, если вектор Бюргерса лежит в отражающей плоскости. Поэтому для определения направления вектора Бюргерса следует наклонить объект так, чтобы контраст у данной дислокации исчез. Затем, переходя к электронограмме при данном положении объекта, определяют индексы действующего рефлекса. Для нахождения рефлекса, обусловливающего контраст дислокации, можно также использовать темнопольное изображение, в котором данная дислокация не видна. Для определения направления вектора Бюргерса необходимо знать две плоскости, к которой он принадлежит. Одной из них может быть плоскость скольжения. Эту плоскость выбирают из общих соображений или путем анализа микрофотографии, содержащей след плоскости скольжения.

Муаровый узор. При изучении кристаллических объектов в просвечивающем электронном микроскопе возможна ситуация, когда два монокристалла накладываются друг на друга. Если они различаются постоянными решетки или по-разному ориентированы по отношению к электронному пучку, то к обычной дифракционной картине добавляется дифракционная картина от пучков, претерпевших двойную дифракцию. В этом случае пучок электронов после двойной дифракции проходит через апертурную диафрагму и участвует в формировании изображения, т.е. формируется изображение не только от центрального пучка, но и от пучка, дифрагированного на бóльший угол, который проходит при этом под небольшим углом к оптической оси. В результате взаимодействия лучей формируется дополнительная картина в виде полос, расстояние между которыми соответствует эффективному углу дифракции электронов. Для случая, если оба кристалла имеют разные меж-

плоскостные расстояния d_1 и d_2, расстояние между полосами равно

$$x = 1/(1/d_1 - 1/d_2). \qquad (10.137)$$

Примеры фотографий материалов на просвет. На рис. 10.97 представлены фотографии структуры утоненных материалов.

Так, рис. 10.97,*а*,*б* иллюстрирует возможность наблюдения в ПЭМ границ зерен, частиц второй фазы, а рис. 10.97,*в*,*г* – двойников.

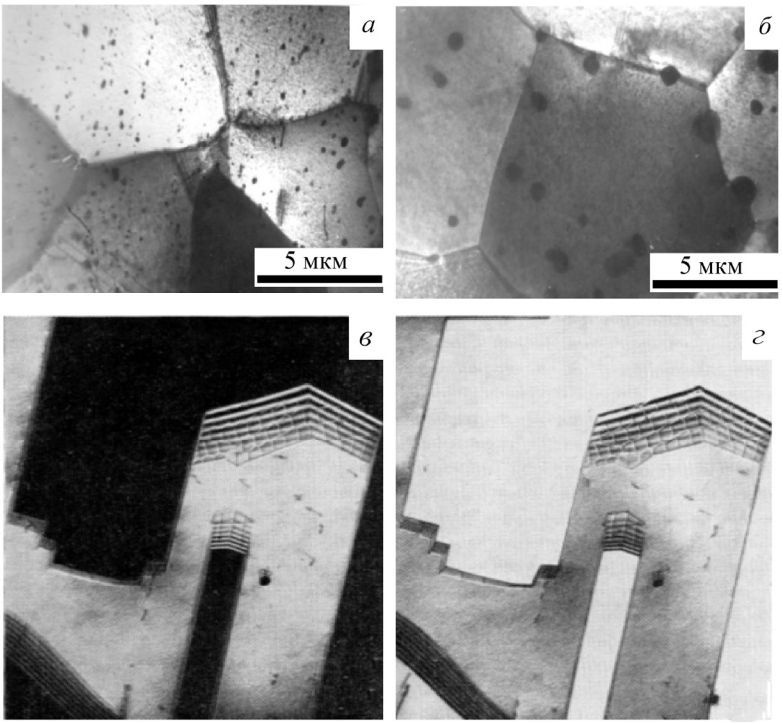


Рис. 10.97. Фотографии структуры утоненных металлических фольг циркониевых сплавов, полученные на ПЭМ:
а – сплав Э110, *б* – сплав Э635 при $U_{ускор}$ = 100 кВ, *в* – светлопольное изображение, *г* – темнопольное изображение, ×12000 при $U_{ускор}$ = 1,5 МВ

Как видно из рис. 10.98,*а* по данным электронограмм возможно изучение структуры поверхности материалов, а с применением

метода реплик получать информацию о состоянии поверхности материалов рис. 10.98,*б*.

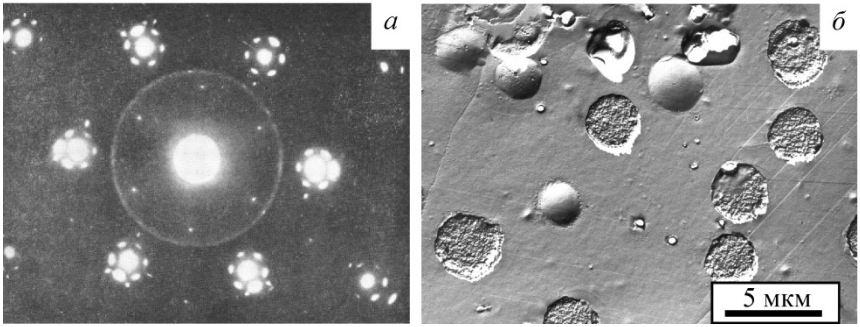


Рис. 10.98. Фотографии, полученные методом ПЭМ:
а – электронограмма двойного слоя из Au и Ni с ориентацией (111); *б* – поверхность Ni, облученного ионами He^+ с энергией 20 кэВ до дозы 5×10^{21} ион/м^2 (изображение поверхности получено методом реплик при $U_{ускор}$ = 75 кВ)

Просвечивающий растровый электронный микроскоп (ПРЭМ). Наиболее важные в практическом отношении различия между обычным ПЭМ и ПРЭМ связаны с особенностями в получении и регистрации изображений. В обычном ПЭМ формируется статическое двухмерное изображение, и распределение интенсивности регистрируется одновременным интегрированием всего сигнала во всех точках двухмерного детектора, которым обычно является фотоэмульсия.

На изображении в ПРЭМ в данный момент времени информация получается лишь для одной точки. Детектор, который обычно состоит из сцинтиллятора и фотоумножителя, передает электрический сигнал от развернутого изображения в виде серии электрических сигналов на дисплей, которым является ЭЛТ или иная аналоговая, или цифровая его форма. Очень важным практическим ограничением использования ПРЭМ является то, что для получения изображений высокого качества должно соблюдаться хорошее соотношение сигнал/шум на линии детектор – усилитель – экран монитора, а для этого число электронов, рассеянных от каждого элемента изображения за малое время, является большой величиной (порядка 10^4 с$^{-1}$ или более). Для получения высокоразрешающих изображений такое большое число электронов сконцентрировано

внутри электронного пучка очень малых размеров, поэтому требуется источник электронов с очень высокой интенсивностью, например, электронная пушка с автоэмиссионным катодом.

На рис. 10.99 для сравнения показаны схемы элементов двух основных типов электронных микроскопов. В обычном ПЭМ (рис. 10.99,*а*), для освещения образца используется источник электронов (термоэмиссионная или автоэмиссионная электронная пушка).

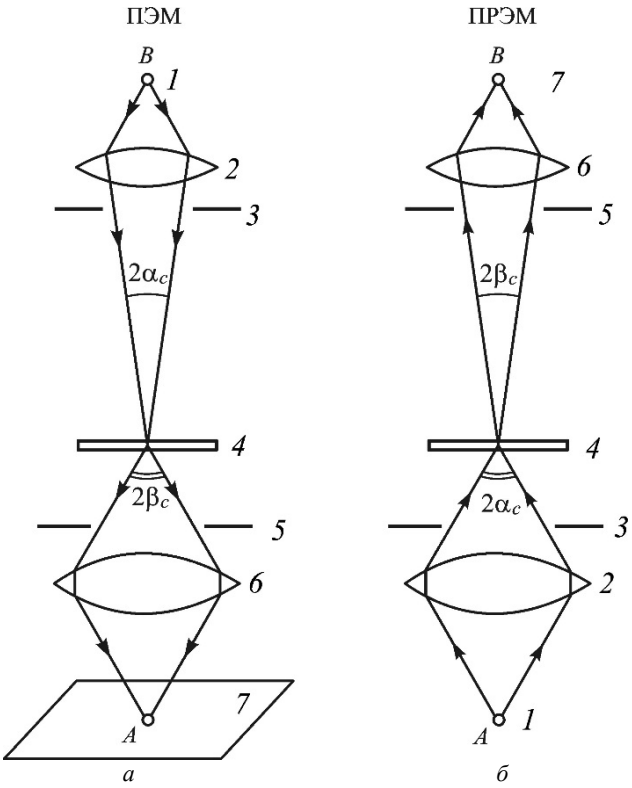


Рис. 10.99. Схема формирования изображения:
а – ПЭМ (*1* – источник электронов; *2* – конденсорная линза; *3* – ограничивающая конденсорная диафрагма; *4* – образец; *5* – апертурная диафрагма; *6* – объективная линза; *7* – экран); *б* – ПРЭМ (*1* – источник электронов; *2* – объективная линза; *3* – ограничивающая диафрагма; *4* – образец; *5* – коллекторная диафрагма; *6* – фокусирующая линза; *7* – детектор электронов)

Электроны, прошедшие через образец, рассеиваются в пределах относительно большого угла (обычно $\sim 10^{-2}$ рад) и фокусируются объективной линзой, формируя изображение. Система из двух или большего числа линз обеспечивает дальнейшие стадии увеличения изображения, прежде чем оно регистрируется на люминесцентом экране или на фотопленке (двухмерном детекторе).

Между источником электронов и образцом расположены одна или несколько конденсорных линз для обеспечения нужных значений сходимости, когерентности и интенсивности первичного электронного пучка. Однако наиболее важной составляющей оптической системы ПЭМ в получении хорошего разрешения и контраста является объективная линза.

В ПРЭМ (рис. 10.99,*б*) по сравнению с ПЭМ основные компоненты оптической системы прибора расположены в обратной последовательности. В этом случае объективная линза используется для формирования изображения точечного источника электронов в плоскости образца, а «изображающий» сигнал формирует только часть из прошедших через образец электронов, которые регистрируются с помощью небольшого по размерам детектора (точечный детектор).

Для получения двухмерного изображения, выводимого на электронно-лучевую трубку (ЭЛТ, телевизионный экран), вблизи объективной линзы устанавливаются отклоняющие катушки или пластины, с помощью которых осуществляется сканирование первичного пучка электронов по образцу.

Ток сканирования подводится к этим отклоняющим катушкам и к отклоняющим катушкам дисплея (ЭЛТ) с соответствующим усилением. Напряжение, возникающее в детекторе ПРЭМ, усиливается и используется для модуляции интенсивности пучка в трубке (яркости на экране дисплея). Увеличение изображения, получаемое таким способом, находят из отношения амплитуд отклонений пучка в этих двух случаях. В качестве очень упрощенной схемы формирования изображения можно считать, что его контраст связан с изменением числа электронов, прошедших через образец и выходящих в пределах данного малого интервала направлений. Тогда разрешение на изображении определяется диаметром падающего на образец пучка электронов.

Такой упрощенный подход к ПРЭМ создает представление, что процесс формирования изображения определяется с помощью некогерентных волн. Распределение интенсивности на изображении рассчитывается в рамках геометрической оптики от точечного источника, испускающего электронный пучок, который уширяется из-за дифракции в результате конечного размера апертуры объективной линзы и ее аберраций. В этом случае интенсивности пучков, прошедших через образец и рассеянных под некоторыми углами, рассчитывают исходя из значений поперечных сечений рассеяния атомов; таким образом, определяются интенсивности, измеряемые детектором. Такое простое описание получения некогерентных изображений можно применить для многих представляющих практический интерес случаев использования микроскопов обоих типов. Но поскольку формирование изображения при высоком разрешении и дифракции от кристаллических образцов основано на представлении о свойствах когерентного рассеяния электронных пучков, то при обсуждении изображений в ПРЭМ необходимо учитывать оба подхода.

Один из важных вопросов – соответствие между изображениями, получаемыми в ПРЭМ и в обычном ПЭМ– разрешается с помощью *принципа обратимости*. Этот принцип относится к идеализированному случаю точечных источников электронов и точечных детекторов, и используется, в известных пределах, для описания реальных ситуаций. Принцип обратимости для пучка электронов, движущегося через линзу, формулируется следующим образом: амплитуда волны в точке *B* от точечного источника, находящегося в точке *A,* равна амплитуде волны, которая получена в точке *A* от точечного источника, расположенного в точке *B* (рис. 10.100).

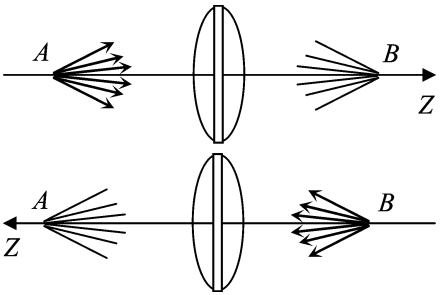
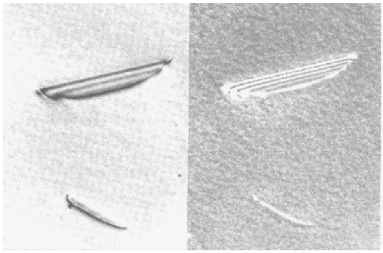


Рис. 10.100. Принцип обратимости формирования изображения для ПРЭМ (*а*) и ПЭМ (*б*)

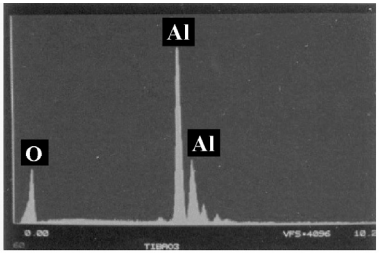
Данное утверждение справедливо при условии, что прохождение электронов через систему линз и объект включает в себя только процессы упругого рассеяния, а взаимодействие с магнитными полями отсутствует или скомпенсировано. Например, в магнитных полях, отклоняющих электроны, принцип обратимости справедлив только в том случае, если при изменении направления прохождения электронного пучка направление магнитных полей обращается на противоположное. Если присутствуют процессы неупругого рассеяния электронов, то это соотношение применимо только для интенсивностей (но не для амплитуд) электронных волн при условии, что изменения энергии электронов не происходит.

При переходе к реальным источникам и детекторам, имеющим конечные размеры, необходимо допустить, что все точки источника конечных размеров испускают электроны независимо, так что наблюдаемая интенсивность является суммарной интенсивностью от всех точечных источников, рассматриваемых раздельно. Большинство детекторов является некогерентными, и измеряемая ими интенсивность равна сумме интенсивностей для всех точек внутри апертуры детектора. Таким образом, влияние конечного размера источника в обычном ПЭМ точно такое же, как и влияние конечного размера детектора в ПРЭМ при условии, что источник в ПЭМ считается полностью некогерентным. Влияние конечного размера источника в ПРЭМ эквивалентно интегрированию интенсивности по конечной площади изображения в ПЭМ. Очевидно, это приведет к потере разрешения, если площадь на изображении в обычном ПЭМ больше, чем масштаб разрешаемых деталей, получаемых в плоскости изображения и обнаруживаемых с помощью регистрирующей системы высокого разрешения, например, с помощью фотопластинки.

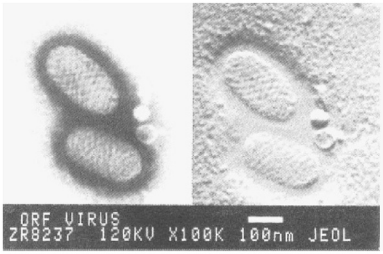
Благодаря принципу обратимости можно с уверенностью предсказывать, что идентичные электронно-оптические узлы эквивалентных источников электронов и детекторов создают идентичный контраст на изображениях в ПРЭМ и в ПЭМ. Целый ряд эффектов фазового и амплитудного контраста, дифракция Фраунгофера и Френеля, а также особенности светлопольных и темнопольных изображений, хорошо известные при изучении материалов в ПЭМ, наблюдаются также и в ПРЭМ (рис. 10.101).



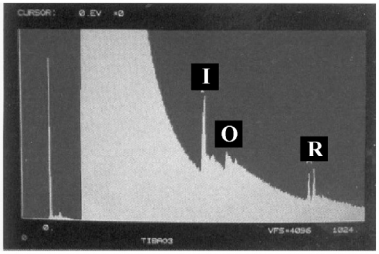
Светлопольное и темнопольное изображение Al пластинок, ×2000



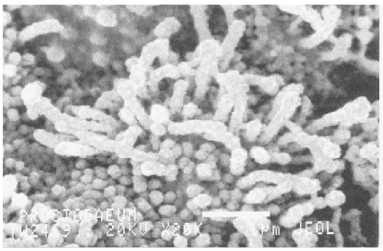
Рентгеновский спектр от Al пластинок на графите



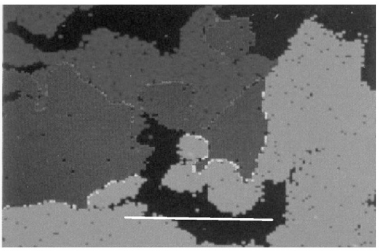
Светлопольное и темнопольное изображение вирусов гриппа



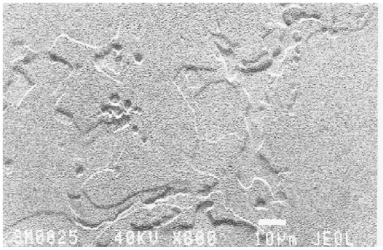
Спектр электронных потерь от препарированных вирусов



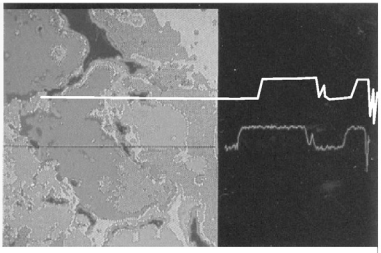
Изображение асбестовых нитей во вторичных электронах, 1000



Изображение в оже-электронах асбестовых нитей



Изображение металлической фольги в прошедших электронах



Изображение в рентгеновских лучах и развертка сигнала в «линию»

Рис. 10.101. Фотографии образцов и обработанных изображений, получаемых в ПРЭМ при ускоряющем напряжении 100 кВ

При получении изображений в ПЭМ от очень толстых образцов принцип обратимости не выполняется, потому что в этом случае энергетические потери, связанные с неупругим рассеянием электронов, заметно сказываются на интенсивности изображения. В большинстве ПЭМ не предусмотрена возможность фильтрации по энергии электронов, прошедших через образец. В толстых образцах число электронов, потерявших энергию в результате неупругого рассеяния, сравнимо (или даже больше) с числом электронов, которые не потеряли заметного количества энергии. Следствием сильного разброса электронов по энергиям в несколько сотен электронвольт является возникновение хроматической аберрации изображающих линз, что может существенно ухудшить разрешение и контраст на изображении. В ПРЭМ, в котором не используется анализ энергии электронов, все прошедшие через образец электроны регистрируются одинаково, независимо от величины их энергетических потерь, поэтому не происходит соответствующего ухудшения разрешения или контраста.

Большинство современных ПРЭМ снабжено спектрометрами энергетических потерь электронов, которые используются для фильтрации всех электронов, кроме не потерявших энергии, или электронов, потерявших данную величину энергии. В этом случае контраст на изображении должен стать существенно иным. Только в редких случаях, когда в ПРЭМ и обычном ПЭМ используются абсолютно одинаковые устройства для фильтрации электронов по энергии, для этих двух видов изображений толстых образцов выполняется принцип обратимости.

Уровень развития электроники делает возможным использование этих методов обработки и анализа изображений при скоростях развертки, типичных для изображений, формирующихся на телевизионном экране. Важным преимуществом ПРЭМ является то, что благодаря использованию систем детекторов-умножителей, можно одновременно получить ряд разных сигналов, характеризующих изображение. Эти «изображающие» сигналы можно скомбинировать (путем сложения, вычитания, умножения, деления или любой комбинации этих действий) и получить изображения, на которых выделяется определенный аспект информации о них. На ранних стадиях развития ПРЭМ использовали только два изображения.

Одно получалось с применением кольцевого детектора, который собирал все электроны, рассеянные вне основного прямо прошедшего электронного пучка; а второе – с использованием энергетического фильтра прошедшего пучка, с помощью которого отбирались электроны, потерявшие некоторую энергию в результате *малоуглового неупругого рассеяния*.

Отношение этих двух сигналов, формирующих изображение, дает, в первом приближении, сигнал, который зависит от атомного номера рассеивающих атомов. Это очень хороший метод для обнаружения малого числа тяжелых атомов, расположенных в поддерживающих пленках с низким атомным номером.

Качественная обратимость эффекта «верх – низ». Эффект «верх – низ» как в ПЭМ, так и в ПРЭМ имеет место в случае толстых образцов. Хотя в этом случае принцип обратимости количественно не выполняется, но выполняется чисто качественно. Эффект «верх – низ» в ПЭМ состоит в том, что изображения дефектов вблизи нижней (выходной) поверхности кристалла являются более четкими, чем изображения аналогичных дефектов вблизи верхней (входной) поверхности кристалла.

Формирование изображения в ПРЭМ. Во многих случаях формирование изображения в ПРЭМ можно понять по аналогии с хорошо известными основами получения изображения в обычном ПЭМ, если использовать принцип обратимости. Однако необходимо иметь ввиду, что для многих способов формирования изображения в ПРЭМ нет подходящих аналогов в обычном ПЭМ.

На рис. 10.102 показана система ПРЭМ. Падающий на образец пучок имеет сходимость, определяемую диафрагмой объективной линзы. Для каждого положения первичного пучка в плоскости детектора формируется дифракционная картина в сходящемся пучке, на которой центральный пучок и любое дифракционное пятно от кристалла имеют форму круглого диска с постоянной интенсивностью в случае очень тонкого кристалла и со сложными модуляциями интенсивности в случае более толстых кристаллов. Распределение интенсивности на дифракционной картине в сходящемся пучке содержит информацию о расположении атомов внутри освещаемых пучком малых областей. Для когерентного первичного пучка, получаемого при использовании пушки с полевой эмиссией, интен-

сивности на картинах дифракции в сходящемся пучке могут сильно изменяться за счет интерференционных эффектов.

Если апертура детектора мала и расположена посередине центрального пятна на дифракционной картине в сходящемся пучке (см. рис. 10.102), то условия формирования изображения такие же, как при получении светлопольного изображения в обычном ПЭМ. По мере увеличения диаметра детектора интенсивность сигнала возрастает. В случае тонкого образца значение члена, определяющего светлопольный фазовый контраст, проходит через максимум, а затем, по достижении апертурой сбора размера апертуры объектива, уменьшается до нуля.

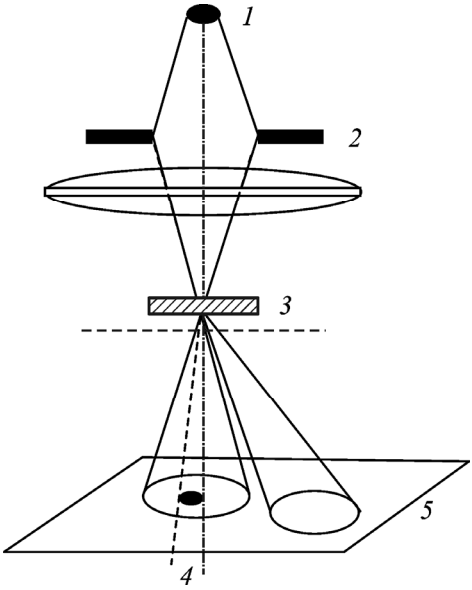


Рис. 10.102. Формирование дифракционной картины в сходящемся пучке в плоскости детектора ПРЭМ: *1* – источник электронов; *2* – диафрагма; *3* – образец; *4* – детектор; *5* – дифракционная картина в сходящемся пучке

Для сильно рассеивающих тонких объектов член второго порядка светлопольного «амплитудного контраста» с увеличением апертуры сбора непрерывно возрастает. Апертуру сбора сигнала и величину дефокусировки, при которых достигаются наилучшие контраст и разрешение, можно рассчитать для любого типа образца.

В ПРЭМ наиболее распространен *темнопольный* метод, в котором кольцевой детектор собирает почти все электроны, рассеянные за пределами центрального пучка. Этот метод получения темнопольного изображения значительно эффективнее обычного темнопольного метода в ПЭМ (при одинаковой интенсивности первичного пучка в ПРЭМ получается более интенсивный «изображающий» сигнал); следовательно, этот метод полезен при исследова-

нии тонкой структуры образцов, чувствительных к облучению. Например, в режиме темнопольного изображения, изменяя величину апертурного угла, получают дополнительную информацию о состоянии изучаемого образца (рис. 10.101).

Однако, когда с помощью кольцевого детектора собирается все рассеянное излучение, то при этом теряется информация, содержащаяся в дифракционной картине. В принципе, если использовать серию двухмерных детекторов с целью регистрации полной дифракционной картины в сходящемся пучке для каждой точки изображения, то можно получить значительно большую информацию об образце.

С помощью структурного анализа или методов интерпретации этих картин обнаруживают или распознают тонкие структурные детали, размеры которых меньше значения предельного разрешения прибора. Существуют более прямые практические методы, в которых используется только некоторая часть информации, содержащейся в этой дифракционной картине в сходящемся пучке; в таких методах применяют специальные детекторы и маски, чтобы сформировать «изображающие» сигналы путем выделения определенных особенностей картины (дифракционных пятен, диффузного фона, кикучи-линий).

Дополнительный способ получения темнопольных изображений в ПРЭМ дает оснащение микроскопа энергетическим фильтром, который позволяет разделить упруго- и неупругорассеянные электроны или из любой части дифракционной картины в сходящемся пучке выбрать электроны, потерявшие определенное количество энергии. Разрешение на таких изображениях ограничено пределом локализации процесса неупругого рассеяния, но этот метод дает важную возможность локализации отдельных типов атомов или отдельных типов межатомных связей в образце.

Светлопольные изображения. Обычный ПЭМ позволяет получить изображения с лучшим контрастом более протяженных участков и обычно с лучшим, чем в ПРЭМ, разрешением, особенно в случае кристаллических образцов, которые можно наклонять в колонне микроскопа с помощью соответствующей приставки. Изображения, получаемые в ПРЭМ, содержат шумы, а эффективность сбора (определяемая отношением числа уловленных электронов к числу падающих на образец) является плохой. Для улучшения раз-

решения и контраста или проведения точных количественных измерений интенсивности используют в качестве детекторов «светлопольные» детекторы-умножители.

Темнопольные изображения. Установлено, что темнопольный метод в ПРЭМ эффективнее метода высокого разрешения в обычном ПЭМпри использованиии кольцевого детектора для сбора первичных электронов. В случае очень тонких образцов на темнопольных изображениях достигают лучшего разрешения, чем на светлопольных.

Проникающая способность электронов в ПРЭМ. При использовании в электронной пушке вольфрамовой нити накала прозрачность любого материала, исследуемого в ПЭМ, выше, чем в ПРЭМ. ПРЭМ с катодом, работающим по принципу полевой эмиссии, имеет более высокую проникающую способность, чем ПЭМ с вольфрамовой нитью при исследовании материалов с малой атомной массой из-за эффектов хроматической аберрации на изображениях, полученных в ПЭМ. Ограничение проникающей способности в ПРЭМ с катодом, работающим по принципу полевой эмиссии, связано с появлением на изображении эффекта «верх – низ».

Для материалов со средней атомной массой и в ПРЭМ с катодом, работающим по принципу полевой эмиссии, и в ПЭМ лимитирующим фактором является эффект «верх – низ», причем экспериментально установлено, что проникающая способность обоих методов в этом случае одинакова.

В материалах с большой атомной массой и в ПЭМ, и в ПРЭМ с катодом, работающим по принципу полевой эмиссии, лимитирующим фактором является недостаточная интенсивность. В настоящее время при одинаковой проникающей способности в ПРЭМ (пушка автоэмиссионная, диаметр пятна 3 нм, площадь изображения 25 мкм^2) ток пучка в ~10 раз меньше, чем в ПЭМ (пушка термоэмиссионная, диаметр пятна 5 мкм).

Таким образом, проникающая способность электронного пучка для тяжелых материалов в ПЭМ оказывается выше, чем в ПРЭМ.

Эффектом «верх – низ» определяется проникающая способность многих материалов при использовании ПРЭМ и ПЭМ. Важна возможность смещения этого предела, например, фильтрацией изображения по энергии. Для установления этой возможности необходимо рассмотреть природу эффекта «верх – низ».

В ПЭМ изображение дефекта вблизи нижней поверхности толстой фольги более четкое, чем вблизи верхней поверхности. Изображение дефекта в ПРЭМ, наоборот, вблизи верхней поверхности более четкое, чем его изображение вблизи нижней поверхности. Следовательно, информация теряется у нижней поверхности образца в ПРЭМ и у верхней поверхности образца в ПЭМ. Хотя серии изображений «через фокус» приводят к изменениям в характере контраста на изображении, основной эффект «верх – низ», описанный выше, остается неизменным, ибо не является следствием условий фокусировки.

Возможные причины эффекта «верх – низ» связаны с расходимостью пучка, с механизмами неупругого рассеяния электронов, которые оставляют контраст достаточно хорошим (например, при возбуждении плазмонов и отдельных электронов), и с упругим диффузным рассеянием. Эффект «верх – низ» обусловлен множественным неупругим рассеянием электронов, которые вносят определенный вклад в формирование контраста от дефектов. Рассеяние на фононах как механизм рассматриваемого явления представляется маловероятным, поскольку электроны, претерпевшие подобный тип неупругого рассеяния, вносят незначительный вклад в формирование контраста на изображении, и, кроме того, рассеяние в этом случае происходит главным образом под большими углами, так что только малая часть рассеянных электронов попадает внутрь апертурной диафрагмы.

Аналитическая электронная микроскопия. Построчный принцип построения изображения в ПРЭМ позволяет достичь огромной гибкости при параллельном анализе и обработке изображения с помощью встроенной в «линию» ЭВМ или записи изображения в аналоговой или цифровой форме для последующего анализа или обработки изображения (см. рис. 10.101). При использовании встроенной в «линию» ЭВМ полезный сигнал, формирующий изображение, можно отфильтровать для снижения нежелательного шума или интерференции, или усилить контраст на изображении путем вычитания постоянного фона. Если использовать специализированные элементы микроэлектроники и мини-ЭВМ с большим быстродействием, то при анализе изображения проводят фурье-преобразование и процедуру автокорреляции, что позволяет измерить дефокусировку и величину аберраций линз, а также обнару-

жить периодические компоненты и другие трудно выявляемые особенности на изображении.

Аналитическая электронная микроскопия возникла в результате сочетания методов микродифракции и микроанализа, использующего спектроскопию энергетических потерь электронов и энергодисперсионную спектроскопию, которые развивались раздельно и реализовывались в специализированных приборах. Аналитическая электронная микроскопия составляет основу большинства моделей новых серийных электронных микроскопов и является все более используемым мощным методом исследования во многих областях науки о твердом теле (рис. 10.103).

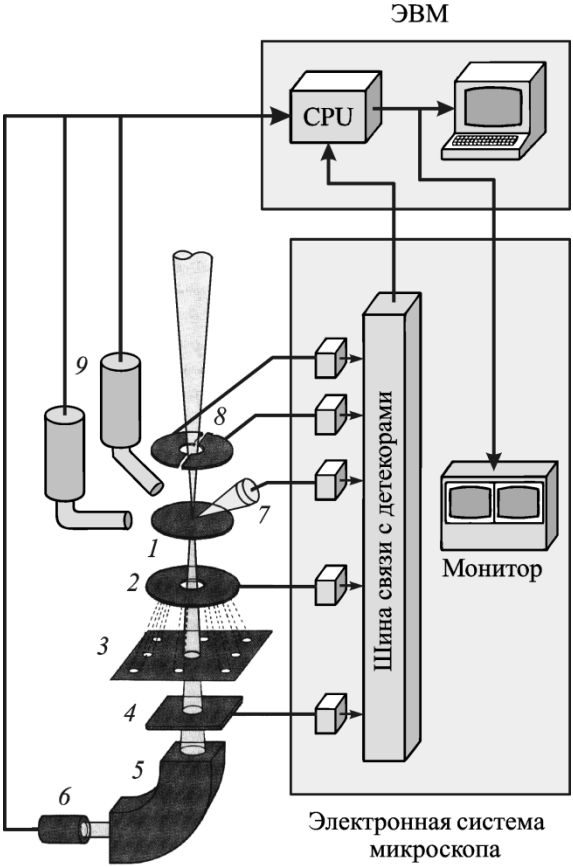


Рис. 10.103. Схема аналитического электронного микроскопа на базе ПРЭМ:
1 – образец; *2* – апертурная диафрагма; *3* – матрица детектирования дифракционной картины; *4* – детектор прошедших электронов; *5* – энергоанализатор прошедших электронов; *6* – детектор электронов; *7* – детектор вторичных электронов; *8* – детектирующее устройство определения положения пучка; *9* – детекторы рентгеновского излучения

Сочетание методов микродифракции и микроанализа с методом электронной микроскопии расширило возможности получения изображений и дало дополнительную информацию о малых областях образцов материалов. Важным в каждом из этих дополнительных методов является то, что полезный сигнал получают при освещении электронным пучком малой исследуемой области образца.

Этот сигнал можно записать, если пучок электронов зафиксировать на выбранном участке (как это обычно делается в случае режима микродифракции), или записать как функцию от времени, если пучок электронов перемещается (этот режим наиболее предпочтителен поскольку исключает перегрев образца).

Высоковольтный просвечивающий электронный микроскоп (ВВЭМ). В последние время широко используются просвечивающие электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 500 кВ и выше (рис. 10.104). Интерес к ВВЭМ объясняется новыми возможностями, которые возникают в результате использования высокоэнергетических электронов как при формировании изображения, так и при воздействии их на объект.

Преимущество ВВЭМ, которое наиболее часто используется при изучении материалов, состоит в возможности электронно-микроскопических наблюдений элементов структуры толстых образцов в условиях высокого разрешения. Реализация этой возможности обусловлена тремя факторами:

- большой проникающей способностью высокоэнергетических электронов;
- улучшением разрешения структуры толстых образцов вследствие пони-

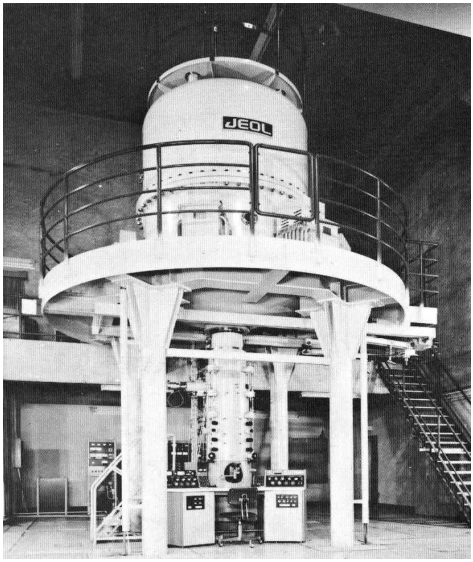


Рис. 10.104. Высоковольтный просвечивающий электронный микроскоп на 1500 кэВ, фирмы JEOL (Япония)

жения хроматической аберрации, возникающей из-за неупругого рассеяния электронов;

- повышением дифракционного контраста.

При повышении энергии электронов поперечное сечение рассеяния электронов, характеризующее эффективность их взаимодействия с атомами образца, уменьшается, а средняя длина свободного пробега увеличивается. Вследствие этого проникающая способность электронов повышается.

При исследовании структуры толстых образцов, потерями энергии электронов в которых нельзя пренебречь, на качество электронно-микроскопического изображения наряду с электронно-оптическими характеристиками изображающей системы значительное влияние оказывают особенности рассеяния электронов веществом образца. При прохождении сквозь такой образец из-за неупругого рассеяния моноэнергетичность, присущая первичному пучку электронов, нарушается. Это приводит к дополнительной хроматической аберрации:

$$\delta_{\text{хр}} = \theta \cdot C_{\text{хр}} \frac{\Delta E}{E}, \qquad (10.138)$$

где $C_{\text{хр}}$ – коэффициент хроматической аберрации линзы, θ – апертурный угол диафрагмы объективной линзы, ΔE – потери энергии.

Поскольку при повышении ускоряющего напряжения коэффициент хроматической аберрации $C_{\text{хр}}$ изменяется приблизительно обратно пропорционально длине волны электронов λ, а угол рассеяния α – пропорционально λ, то в первом приближении произведение $C_{\text{хр}} \cdot \alpha$ не зависит от энергии электронов. Потери энергии в образце ΔE определяются эмпирическим соотношением $\Delta E = kz_x \upsilon^{-2} c^2$, где z_x – толщина образца, υ – скорость электронов, c – скорость света. Таким образом, хроматическая аберрация обратно пропорциональна произведению $E \cdot \upsilon^2$ и с повышением энергии электронов очень быстро уменьшается. Например, в результате повышения энергии электронов от 100 до 1000 кэВ при одной и той же толщине образца разрешение, ограниченное хроматической аберрацией, улучшается в 20 раз. Возрастает и толщина образца, при которой получают изображение с одним и тем же разрешением.

Экспериментально показано, что дифракционный контраст возрастает с повышением энергии электронов. В то время как на образцах толщиной 100 нм при повышении энергии электронов от 300 до 2000 кэВ дифракционный контраст возрастает в 2 раза, на образцах толщиной 500 нм при одинаковых условиях наблюдения он увеличивается в 5 раз. Из этих данных также следует, что сопоставимую величину дифракционного контраста можно получить на образцах разной толщины при различных ускоряющих напряжениях.

Однако следует отметить следующее, контраст изображения на дефектах сильно зависит от дифракционных условий, которые, в свою очередь, являются оптимальными для каждого типа дефектов и, как правило, эти условия не совпадают. Кроме того, дифракционные условия, приводящие к наивысшему контрасту, различны для разных ускоряющих напряжений. Эти обстоятельства нужно учитывать при анализе результатов экспериментальных исследований.

На рис. 10.105 приведены зависимости предельной толщины кремния и коррозионностойкой стали от энергии электронов. При повышении энергии электронов от 0,1 до 1,0 МэВ предельная толщина образца изученных материалов возрастает в 7–10 раз: при 3 МэВ толщина в 15 раз выше, чем при 100 кэВ. Естественно, что для легких металлов абсолютное приращение предельной толщины с повышением энергии больше, чем для тяжелых. Поэтому на зависимостях предельной толщины от энергии электронов для легких элементов наблюдается линейный участок, отсутствующий на соответствующих зависимостях для более тяжелых элементов. При 1000 кэВ значения предельной тол-

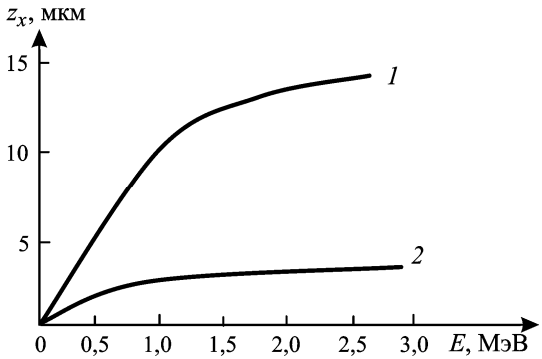


Рис. 10.105. Зависимости предельной толщины от энергии электронов:
1 – кремний; *2* – нержавеющая сталь

щины приблизительно равны: A1 – 8 ÷ 10: Si – 9; Fe – 2,0 ÷ 2,5: Cu – 2; Au – 1,1 ÷ 1,3 мкм, U – 400 нм.

Разрешающая способность высоковольтных электронных микроскопов. Предельная разрешающая способность микроскопа, которая достигнута лишь при использовании идеально тонкого образца с достаточно высоким контрастом, определяется соотношением

$$d = \text{const} \cdot \sqrt[4]{C_{\text{сф}}\lambda^3}\,, \qquad (10.139)$$

где $C_{\text{сф}}$ – коэффициент сферической аберрации.

Из соотношения (10.139) видно, что при повышении ускоряющего напряжения предельная разрешающая способность микроскопа улучшается, несмотря на увеличение сферической аберации $C_{\text{сф}}$, поскольку длины волны электрона λуменьшается. Анализ изменений параметра разрешения в зависимости от энергии электронов показал, что особенно значительное улучшение теоретического разрешения имеет место при повышении энергии электронов выше 500 кэВ. Однако на практике это преимущество использования высокоэнергетических электронов в электронной микроскопии до последнего времени реализовать не удавалось, и по разрешающей способности большинство высоковольтных микроскопов уступает современным электронным микроскопам высокого разрешения с ускоряющим напряжением до 200 кВ. Успешно эксплуатируются несколько электронных микроскопов с ускоряющим напряжением 500 кВ, разрешение которых составляет 0,15–0,2 нм. Использование в электронной микроскопии высокого разрешения высоких ускоряющих напряжений, кроме улучшения параметра разрешения, позволяет значительно повысить контраст изображения, а также приводит к уменьшению хроматической аберрации и увеличению глубины поля наблюдения.

Вследствие двух последних обстоятельств становится возможным изучение более толстых образцов (толщиной несколько десятков микрометров). Применение ВВЭМ высокого разрешения оказалось, в том числе, весьма эффективным при изучении кристаллической структуры соединений с большими размерами элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном пучку электронов.

Дифракционный контраст при высоких ускоряющих напряжениях. Выше отмечалось, что увеличение энергии электронов приводит к повышению дифракционного контраста. Это результат сильного влияния, которое оказывает энергия падающих электронов на условия брэгговского отражения, т.е. явления, лежащего в основе возникновения дифракционного контраста. С повышением энергии электронов вследствие уменьшения длины волны электронов в соответствии с законом Вульфа-Брэгга уменьшаются дифракционные углы. Однако наиболее важным результатом повышения энергии электронов применительно к формированию дифракционного контраста является то, что из-за релятивистского возрастания массы электрона усиливаются многолучевые эффекты.

Одним из их важнейших проявлений этого является возрастание интенсивности слаботочных («слабых») пучков. При ускоряющем напряжении 100 кВ из-за малой интенсивности «слабых» пучков их вкладом, как правило, пренебрегают, полагая, что дифракционный контраст можно описать как возникший в результате действия только двух сильных отражений. В ВВЭМ такое допущение применимо лишь до определенных пределов. Как следует из динамической релятивистской теории дифракции электронов, в двухлучевой ситуации экстинкционная длина пропорциональна скорости электронов. Результаты же экспериментальных исследований приводят к заключению, что хорошее соответствие с выводами двухлучевой теории наблюдается лишь для значений энергии электронов вплоть до 300 кэВ. В интервале ускоряющих напряжений 300–500 кВ экстинкционная длина изменяется медленнее, чем это предполагается по двухлучевой теории, а при ускоряющих напряжениях выше 500 кэВ практически не меняется.

Одним из результатов многолучевых взаимодействий является эффект критического напряжения, проявление которого наблюдается как на электронно-микроскопическом изображении, так и на дифракционной картине: при критическом напряжении интенсивность экстинкционных контуров и линий Кикучи второго порядка уменьшается настолько, что становятся неотличимыми от фона. Критическое напряжение различно для разных элементов и для разных отражений одного и того же элемента. Измерениями критического напряжения можно очень точно определить атомные факторы рассеяния электронов и дебаевскую температуру не только

чистых металлов, но и сплавов. Важным при изучении сплавов является то обстоятельство, что измерения критического напряжения выполняются на небольших объемах кристалла (диаметром ~1 мкм). Вследствие этого по локальным изменениям структуры или периодов кристаллической решетки оказывается возможным изучать локальные концентрационные неоднородности в сплавах. Посредством измерений критического напряжения определяют также среднеквадратичные смещения атомов из их регулярных положений в решетке кристалла.

Локальность микродифракции при высоких ускоряющих напряжениях. Как известно, из-за сферической аберрации объективной линзы между участком образца, выделенным селекторной диафрагмой, и участком, формирующим микродифракционную картину, возникает несоответствие. Это несоответствие ограничивает размеры минимального участка, от которого с необходимой достоверностью можно получить микродифракционную картину диаметром ~1 мкм. Минимальное расстояние r между центрами выбранного участка и участка, от которого получается дифракционная картина, определяется соотношением $r = C_{\text{сф}}\lambda^3 d^{-3}$. С повышением энергии электронов ошибка несоответствия быстро уменьшается.

Образование радиационных повреждений материалов при исследовании в высоковольтном электронном микроскопе. Если в результате взаимодействия электрона с материалом энергия, переданная атому, превышает пороговую энергию смещения, то атом смещается на такое расстояние, что спонтанная рекомбинация «родившихся» межузельного атома и вакансии становится невозможной. Поскольку скорость их образования пропорциональна плотности потока электронов, а в ВВЭМ плотности потока электронов достигают очень высоких значений (10^{18}–10^{19} электрон/см$^2 \cdot$ с), то образование точечных дефектов в таких приборах (в том числе и в процессе наблюдений) происходит с весьма высокими скоростями (порядка 10^{-3}–10^{-2} смещ./атом $\cdot$ с. Накопление вакансий вследствие их меньшей подвижности по сравнению с атомами внедрения приводит к нарушению первоначально равномерного распределения плотности потока падающих электронов вследствие притяжения последних к ионам, т.е. плотность потока электронов вблизи атомных плоскостей становится большей. Перераспределение плотно-

сти потока электронов повышает вероятность их резерфордовского рассеяния, в результате которого атомы материала смещаются в межузельные положения.

Описанная возможность широко используется в ВВЭМ для изучения радиационных дефектов посредством in–situ экспериментов. В них процессы образования и эволюции радиационных дефектов совмещены по времени с процессом наблюдений. Такими экспериментами исследуют явления, изучение которых другими методами практически невозможно.

В экспериментах с облучением образцов в ВВЭМ могут быть получены количественные характеристики взаимодействия падающих электронов с материалом образца. Важнейшей из них является упоминавшаяся выше пороговая энергия смещения. Обычно ее значения определяют на основе изменений электросопротивления облученных образцов, отнесенных к единице потока электронов. Чтобы избежать термического возврата, такие измерения необходимо проводить при температуре жидкого гелия.

Определение пороговой энергии методами ВВЭМ имеет как преимущества, так и недостатки. Самым важным преимуществом является возможность измерять пороговую энергию при различных температурах. Существенно также то, что в этом случае используются тонкие образцы, в которых распределение радиационных повреждений по толщине можно считать равномерным. Главный недостаток метода заключается в том, что индикатором радиационных повреждений являются вторичные дефекты. При этом приходится предполагать, что процесс их образования всегда происходит одинаково.

Значительная часть исследований с использованием ВВЭМ направлена на определение закономерностей образования радиационных повреждений в различных материалах. ВВЭМ предоставляет уникальные возможности для изучения условий зарождения и роста вторичных радиационных дефектов, их взаимодействия между собой и структурными дефектами, ранее существовавшими в исследуемом материале.

В частности, подробно изучена дефектная структура ряда чистых металлов, образующаяся при различных температурах облучения. При этом установлена ее зависимость от соотношения подвижности вакансий и межузельных атомов. Посредством последо-

вательной регистрации дислокационных петель показано, что временная зависимость их скорости роста изменяется: при низких температурах имеет нелинейную зависимость, а при более высоких температурах, т.е. при температурах, соответствующих высокой подвижности вакансий, соответствует линейной. Пользуясь этим переходом, можно определить температуры, при которых в различных металлах вакансии становятся подвижными, и измерить энергию активации их миграции.

При исследовании процесса образования пор выявлена роль дефектов, которые являются эффективными стоками межузельных атомов: показано, что поры растут только в непосредственной близости от дислокаций или границ зерен и двойников. Именно это объясняет такие экспериментальные факты, как зависимость образования пор от исходных значений плотности дислокаций, размера зерен.

Изучение структуры материалов толстых образцов. С точки зрения методологии электронно-микроскопического исследования, весьма важной оказалась возможность проведения наблюдений на участках одного и того же образца, значительно отличающихся по толщине.

На основе подобных результатов еще на раннем этапе развития ВВЭМ японскими исследователями введено понятие критической толщины, т.е. той толщины, при (или выше) которой существует соответствие между наблюдаемой картиной на утоненном образце и в массивном материале. Например, для Al критическая толщина составляет ~1 мкм. Как показывают расчеты и эксперименты, при ускоряющих напряжениях 500 кВ можно почти во всех случаях использовать образцы толщиной больше критической.

Критическая толщина зависит не только от природы материала, но и от специфики изучаемого явления и является, таким образом, эмпирической характеристикой, в которой выражаются особенности материала, проявляющиеся в конкретном процессе. Например, свойства композитов сильно зависят от строения границы раздела между матрицей и волокном, а также от особенностей взаимодействия этих границ с дислокациями. Однако при приготовлении очень тонких образцов из композиционных материалов из-за повышенной растворимости их объемов вблизи границ раздела структура этих объемов значительно изменяется, поэтому изучение

структуры композитов необходимо проводить в ВВЭМ на образцах с толщиной больше некоторой критической.

Проведение in–situ экспериментов с помощью ВВЭМ. Наиболее широко in–situ эксперименты применяются при изучении процессов пластической деформации, поскольку структура деформированных материалов после снятия нагрузки не является тождественной структуре нагруженного состояния. ВВЭМ широко используется для прямого изучения динамических свойств дислокаций: подвижности дислокаций, их размножения и взаимодействия с различного рода дефектами. Например, установлено, что в ОЦК металлах при одинаковом уровне приложенных напряжений краевые дислокации движутся значительно быстрее винтовых.

Применение in–situ экспериментов оказалось весьма плодотворным при изучении фазовых превращений. Особенно подходящим является этот метод для выявления роли дефектов кристаллического строения в фазовых превращениях.

В последние годы применение микрокамер с контролируемой средой позволило распространить методы in–situ ВВЭМ на изучение таких важных для промышленности процессов, как восстановление, окисление, азотирование и т.д., например, изучение окисления Ti показало высокую чувствительность процесса к микроскопическим особенностям поверхности: присутствие дефектов в металле или загрязнений на его поверхности.

Следует заметить, что наиболее существенные ограничения in–situ наблюдений в ВВЭМ связаны с разнообразными радиационными повреждениями, описанными выше, а также и с теми, которые обусловлены взаимодействием электронов с «атомами окружающей среды» (адсорбированные газы, образование химических соединений, ядерные процессы и т.п.). Поэтому при планировании таких экспериментов необходимо принятие компромиссных условий, которые позволяют свести к минимуму два главных источника артефактов – поверхностные эффекты и радиационные повреждения.

Методы приготовления образцов для электронно-микроскопических исследований. Изучение структуры материалов с помощью просвечивающей электронной микроскопии возможно только в случае тонких (порядка 0,1 мкм) образцов. Для изучения материалов ПЭМ образцы готовят следующими методами: получение

тонких срезов, утонение на основе химической и ионной полировки, напыление и т.п. Возможно изучение рельефа поверхности путем получения с нее отпечатков методом одноступенчатых или двухступенчатых реплик. Реплика – это отображение состояния поверхности объекта, изготовленное из какого-то постороннего материала, который обеспечивает хороший контраст, является бесструктурным (структура материала не должна проявляться в пределах возможного разрешения), не вносит искажения в картину от объекта.

Реплики можно получить различными способами, однако для электронной микроскопии выбираются методы, дающие минимальные искажения как при нанесении, так и при отделении от поверхности исследуемого объекта. Перед нанесением реплик обычно поверхность объекта подвергается специальной обработке, например, химическому травлению. В качестве материала реплик применяются различные полимеры, имеющие хорошие растворители: коллодий – растворитель этил; амилацетат – ацетон; формвар – дихлорэтан, диоксан; полистирол – бензол. Толщина реплики определяется густотой растворенного пластика (обычно 1,0–0,75 % раствор) и составляет оптимальную толщину 50–70 нм. При этом необходимо учитывать низкую стойкость к воздействию электронного пучка. В качестве реплик, стойких к облучению, используют метод напыления на поверхность кварцевых или углеродных пленок. Однако эти пленки имеют низкий контраст, поэтому их оттеняют, т.е. под углом 15–30° на поверхность напыляют тонкие металлические пленки тяжелых металлов (Cr, Pt, Au, U). К металлическим пленкам предъявляются такие же требования, как и к репликам. Как показывают эксперименты, лучшими репликами являются угольно–платиновые, на которых удается получать разрешение меньше 5 нм.

В применении метода одноступенчатых реплик основная трудность (и основной недостаток) заключается в необходимости отделения отпечатка от поверхности, что из-за деформации часто приводит к искажениям структуры или даже к разрушению реплики. Поэтому разработан метод получения двухступенчатых реплик. Схема получения отпечатка в двухступенчатом методе состоит из двух этапов. Сначала получают отпечаток от поверхности материала, а затем получают повторно реплику от поверхности самого от-

печатка после растворения последнего в растворителе. При этом исключается механическое воздействие на реплику, отпечаток более точно передает микрорельеф поверхности материала, так как отпечаток является достаточно толстым и, следовательно, меньше деформируется в процессе отделения.

Метод фольг. Для изучения структуры металлических материалов применяются различные методы приготовления тонких фольг. Утонение объекта может быть односторонним и двухсторонним. Иногда применяют комбинацию этих двух методов. Основной сложностью при подготовке образцов методом фольг является получение тонкого участка одинокой толщины (<0,1–0,2 мкм) и наличие минимальных искажений в материале, которые неизбежно возникают при приготовлении тонкой фольги (деформация, окисление, наличие загрязнений и т.п.).

Утонение можно реализовать механическим шлифованием и полировкой, получением сколов при криогенных температурах, электрохимическим растворением в электролитах (метод окна, одностороннее и двухстороннее утонение), распылением в плазме тлеющего разряда при пониженных давлениях в атмосфере инертных газов (HeAr, Xe). В процессе утонения образца важно сохранить исходную структуру, не допускать повышения температуры образца, его деформации, возможного загрязнения материала в процессе утонения.

Современные ПЭМ оснащаются приставками, которые позволяют проводить под электронным пучком нагрев или охлаждение утоненных фольг, прикладывать к образцу механические напряжения. Это необходимо учитывать при приготовлении металлических фольг.

Калибровка увеличения. В процессе проведения исследований в методе ПЭМ важно знать точно реальное увеличение изображения. Для этого проводят калибровку увеличения в микроскопе. Наиболее распространенным способом калибровки увеличения микроскопа является применение реплик от дифракционных решеток с плотностью 1000–1200 штрихов на миллиметр. По расстоянию между штрихами и получаемым изображением решетки определяют истинное электронное увеличение до 5000–10000 крат. Более высокое увеличение калибруется последовательным переходом на тест-объекты, имеющие различные расстояния между характерны-

ми образованиями, например, между сфероидами Mo или Au, полученными в результате напыления на специальные подложки (рис. 10.106).

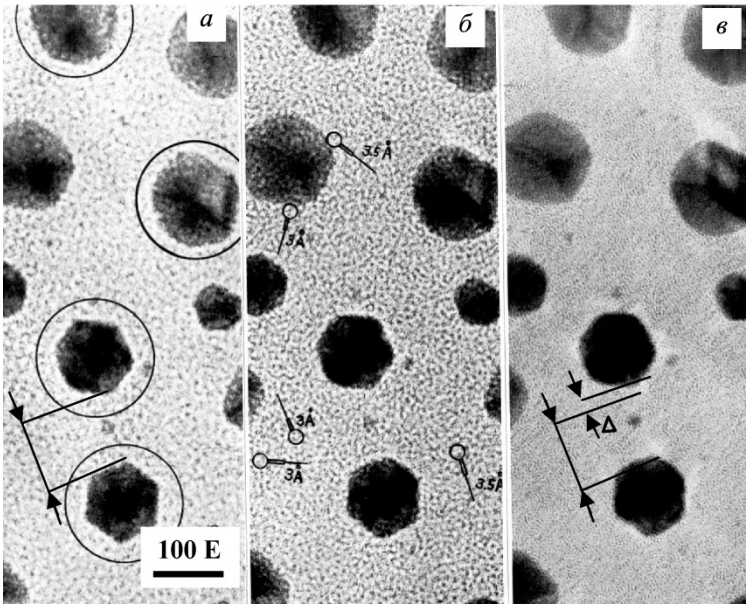


Рис. 10.106. Объекты для калибровки увеличения ПЭМ при высоком разрешении в виде напыленных частичек Au на углеродную подложку:
а – тест-объект для калибровки увеличения; *б* – пример определения максимального разрешения между частичками Au пленки;
в – применение режима перефокусировки Δf

При высоком разрешении используют полосы решетки кристалла, которые дают наиболее удобную меру длины, однако очень трудно достичь высокую точность калибровки увеличения (обычно она ниже 5–10 %). Значительными источниками ошибки в определении увеличения являются неточность возвращения линзы в исходное состояние и разница в высотах расположения исследуемого образца и образца, используемого для калибровки. Величину увеличения определяют также по изменению высоты объекта, используя взаимосвязь между изменением увеличения ΔM и изменением фокусного расстояния Δf объективной линзы микроскопа: $\Delta f/f =$

$= \Delta M/M$, где ΔM – изменение увеличения, а Δf – изменение фокусного расстояния объективной линзы.

Если известны толщина предметной сеточки (20–100 мкм) и фокусное расстояние, то определяя характерный размер объекта при фокусировке на сеточке и на объекте, можно определить увеличение.

В некоторых приборах применяется предметный столик с изменяющейся высотой расположения образца. В этом случае можно построить график увеличения по положению образца и тока объективной линзы, соответствующего положению фокуса на определенной высоте образца.

На рис. 10.107 представлена зависимость увеличения от тока промежуточной линзы $M(I_{\text{пром.л.}})$ микроскопа ЭМВ-100 для двух ускоряющих напряжений 75 и 100 кВ. Как следует из рисунка, зависимость носит линейный характер и с увеличением ускоряющего напряжения ее наклон уменьшается.

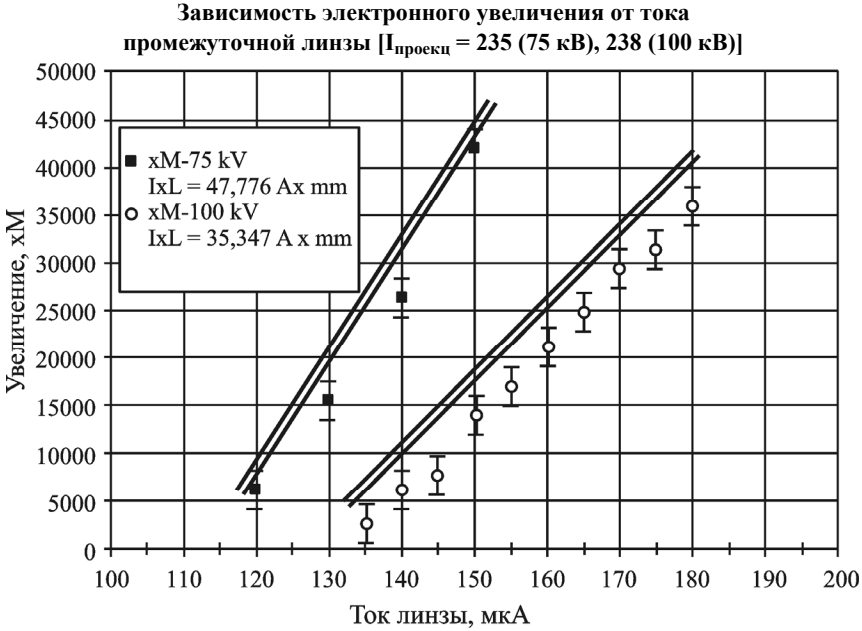


Рис. 10.107. График увеличения просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ–100 для ускоряющих напряжений 75 и 100 кВ

Иногда увеличение определяют по изменению характерных размеров элементов объекта, получаемого на люминесцентном экране в определенном положении или на фотопластинке.

Артефакты. В ряде случаев качество изображения в ПЭМ определяется совокупностью факторов, которые должны учитываться или эффективно контролироваться (вибрации, электромагнитные помехи по сети, наводки от магнитных и электрических полей, изменение парциального давления в колонне микроскопа и т.п.). Во всех случаях необходимо применение мер, которые позволят сравнивать получаемые изображения от одного и того же объекта в разное время.

Одной из причин ухудшения качества изображения в электронном микроскопе является нестабильность высокого напряжения, которое приводит, как правило, к размытию изображения. Нестабильность высокого напряжения связана с неисправностью электронной части микроскопа, нарушением изоляции, заземления и ухудшением вакуумных условий. Последние обусловлены состоянием самих исследуемых образцов под электронным пучком, например, газовыделением, разложением химических соединений и т.д. Ухудшение вакуумных условий приводит также и к загрязнению изучаемого объекта.

В современных микроскопах скорость образования загрязнений нормируется и не должна превышать 0,1 нм/мин. Загрязнение объекта является серьезной проблемой в случае охлаждения образца, так как на его поверхности появляются углеводородные структуры с размерами более 1 нм. Основные источники поступления углеродных соединений в вакуумный объем микроскопа связаны с парами высокомолекулярных рабочих жидкостей насосов, вакуумной смазкой, загрязнением патрончика с образцом и др. Скорость образования загрязнений значительно уменьшается путем предварительного обезгаживания, тщательной очистки образца, оптимального выбора энергетической нагрузки на него (тока пучка, величины ускоряющего напряжения, температуры образца), соблюдения правил вакуумной гигиены, своевременного квалифицированного обслуживания вакуумной системы микроскопа.

10.7. Оже-электронная спектроскопия

В основе оже-электронной спектроскопии (ОЭС) лежат измерения энергии и интенсивностей потоков оже-электронов, а также анализ формы линий энергетических спектров оже-электронов, эмитированных твердыми телами (см. п. 9.1.6). Поскольку энергия оже-электронов определяется природой испускающих атомов, то по оже-спектрам определяют элементный состав приповерхностных слоев твердых тел, получают информацию о межатомных взаимодействиях. Анализ элементного состава проводится путем сопоставления оже-спектров с табличными данными для каждого элемента. Расположение пика в энергетическом спектре оже-электронов несет информацию о химической природе атомов, а его амплитуда – об их концентрации. Обычно исследуются оже-электроны с энергиями от нескольких десятков электронвольт до нескольких килоэлектронвольт. В материалах длина свободного пробега оже-электронов не превышает 2–3 нм, то есть величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела. При этом основная часть информации поступает с глубины 0,5–1,0 нм, что и делает ОЭС уникальным методом исследования поверхности.

Первичный электрон, падающий на мишень с достаточно высокой энергией (от 1000 до 3000 эВ), выбивает электрон внутренней оболочки атома. При этом из возбужденного состояния атом возвращается в основное одним из нескольких возможных путей. Так, на вакантный уровень во внутренней оболочке может перейти электрон с более высокого энергетического уровня. Освободившаяся при этом энергия ис-

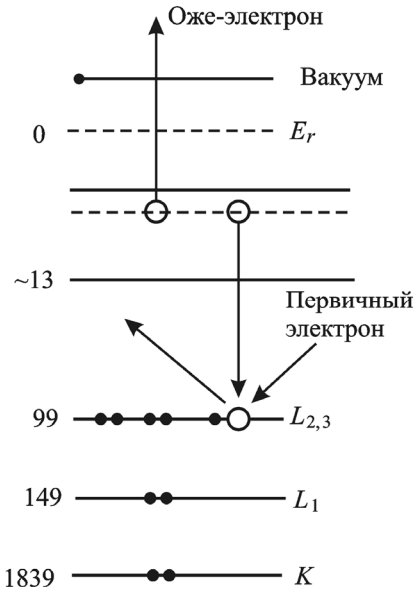


Рис. 10.108. Схема образования и эмиссии из атома оже-электрона под действием первичного электрона

пускается или в виде фотона обычного характеристического рентгеновского излучения, или передается другому электрону, покидающему атом и образец. Кинетическая энергия электрона определяется исключительно разностью энергий между уровнями, показанными на рис. 10.108. Такой электрон и называют *оже-электроном*. Образование оже-электронов возможно также под действием ионов и рентгеновских квантов (см. п. 9.1.6).

10.7.1. Механизм образования оже-электронов и основные аналитические закономерности

Оже-эффект связан с ионизацией атома в результате соударения первичного электрона с электроном на одной из внутренних оболочек атома (*K*, *L*, *M*, *N*, *O*), где возникает вакансия (рис. 10.109).

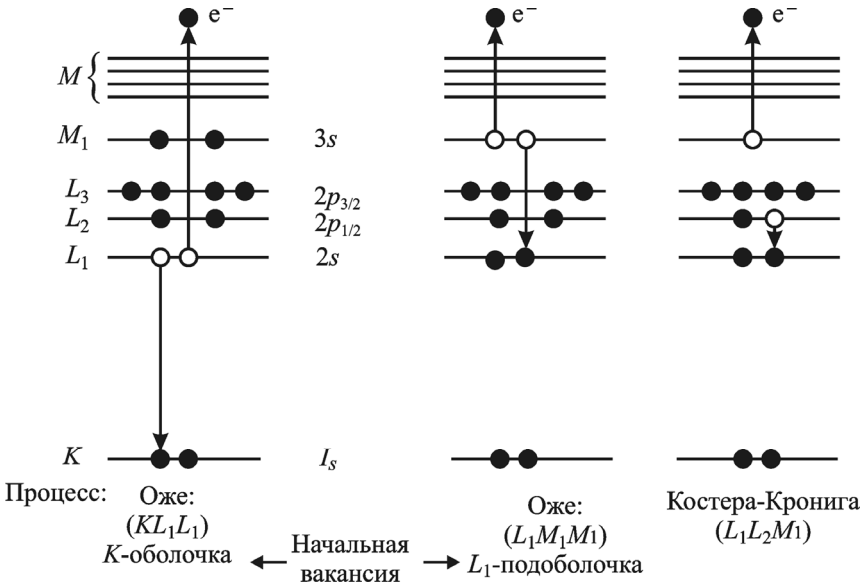


Рис. 10.109. Схематическое представление двухэлектронных процессов снятия возбуждения в атоме: KL_1L_1соответствует переходу с образованием вакансии в *K*-оболочке, заполняемой электроном с L_1-оболочки; $L_1M_1M_1$ соответствует процессу переходов с первоначальной 2*s*-вакансией; $L_1L_2M_1$ соответствует первоначальной вакансии в L_1-оболочке, заполняемой электроном с подоболочки L_2

За очень короткое время (10^{-14}–10^{-16} с) происходит переход электрона с более высоких оболочек на образовавшуюся вакансию. Выделившаяся в результате такого перехода энергия переходит либо в энергию рентгеновского кванта (радиационный переход, см. п. 9.1.6), либо – к электрону одной из внешних оболочек, который покидает атом и регистрируется как оже-электрон. Так как вероятность радиационного перехода растет с ростом атомного номера, то вероятность эмиссии оже-электронов соответственно падает. Для легких элементов вероятность эмиссии оже-электронов составляет 95 %, а для элементов с $Z \geq 70$ не превышает 10 %.

Вполне естественно, что по значению энергии оже-электрона можно определить разницу энергий атома в ионизированном состоянии и в состоянии с наименьшей энергией. Так как энергии электронов на оболочках различных химических элементов различны, это дает возможность химического анализа исследуемого материала. По величине энергии и количеству оже-электронов, эмиттируемых с поверхности мишени в результате, например, электронной бомбардировки, определяют тип атомов и их количество в мишени. При этом ОЭС не позволяет индицировать только два химических элемента – водород и гелий.

Оже-переходы в соответствии с положением первичных и вторичных вакансий обозначают следующим образом. Первым записывается первоначально ионизированная оболочка, затем оболочка, с которой произошел переход, соответствующий заполнению вакансии, и далее оболочка, с которой происходит эмиссия электрона в вакуум.

Энергия оже-электронов определяется по разности полных энергий до и после перехода. Эмпирически это можно сделать, например, с помощью соотношения

$$E^Z_{\alpha\beta\gamma} = E^Z_\alpha - E^Z_\beta - E^Z_\gamma - \frac{1}{2}\cdot\left(E^{Z+1}_\gamma - E^Z_\gamma + E^{Z+1}_\beta - E^Z_\beta\right), \quad (10.140)$$

где $E^Z_{\alpha\beta\gamma}$ – энергия оже-перехода элемента Z, α, β, γ – обозначения оболочек атома. Первые три члена соответствуют разности энергий связи оболочек α, β и γ элемента Z. Поправочный член мал и включает среднее от возрастания энергии связи γ-электрона, когда β-электрон удален, и β-электрона, когда γ-электрон удален.

Для элементов с $3 \le Z \le 14$, наиболее характерны переходы *KLL*, для элементов с $14 < Z \le 40$ – переходы *LMM*, для элементов с $40 < Z \le 79$ – переходы *MNN* (рис. 10.110). Более тяжелые элементы эмитируют также оже-электроны, соответствующие переходам *N00*, однако в тяжелых элементах вероятность выхода оже-электрона мала, и эти переходы трудно использовать.

В общем случае, энергию оже-электрона E_a можно вычислить по формуле $E_a = E_\alpha - E_\beta - E_\gamma - \varphi$, где φ – работа выхода электрона из данного материала.

Оже-электроны регистрируются не при всех расчетных значениях энергии, так как существуют не установленные в настоящее время правила отбора. Кроме того, расчетные и экспериментальные значения E_a отличаются между собой на 5–10 эВ.
Экспериментально достижимая точность измерения их энергии вполне достаточна для определения химической природы элементов, присутствующих в образце.

В ОЭС используются электроны с довольно невысокой энергией, из-за чего электроны имеют малую среднюю длину свободного пробега, что обусловливает высокую чувствительность метода к состоянию поверхности. Поверхность образца перед исследованием необходимо специально очищать, что создает трудности при широком использовании метода. Кроме того, для исследования необходимы вакуумные условия.

Глубина выхода λ_a оже-электронов определяется потерями энергии при электрон-электронных взаимодействиях, так как потери энергии электронами при взаимодействии с фононами малы (чем и объясняется такая важная особенность оже-спектроскопии, как независимость эмиссии оже-электронов от температуры).

В настоящее время нет строгой теории, позволяющей рассчитать зависимость длины свободного пробега от энергии оже-электрона. Это связано с объективными теоретическими трудностями учета потерь энергии при одночастичных взаимодействиях оже-электронов с электронами валентной зоны и плазменных (коллективных) колебаний.

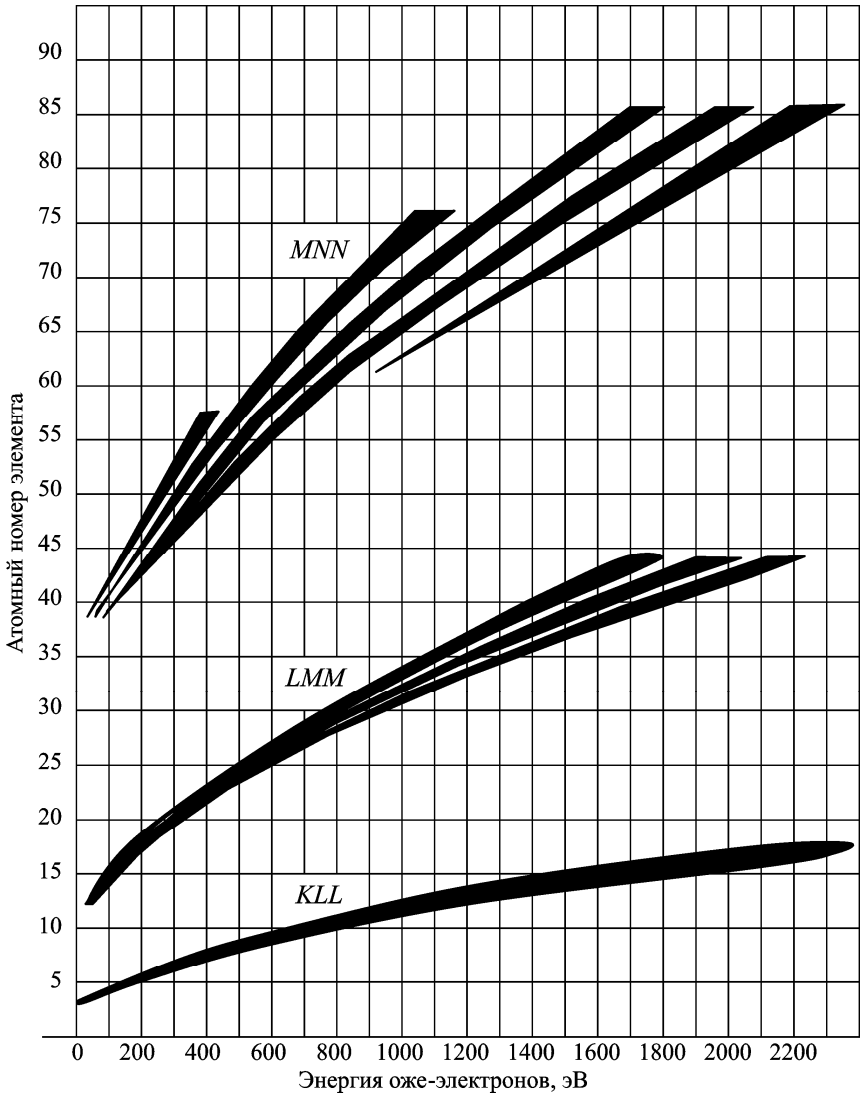


Рис. 10.110. Наиболее вероятные оже-переходы и соответствующие им энергии электронов для различных химических элементов

Глубину выхода обычно определяют экспериментально. Для этого проводится исследование зависимости $\lambda_a = f(E_a)$ на чистых материалах (рис. 10.111).

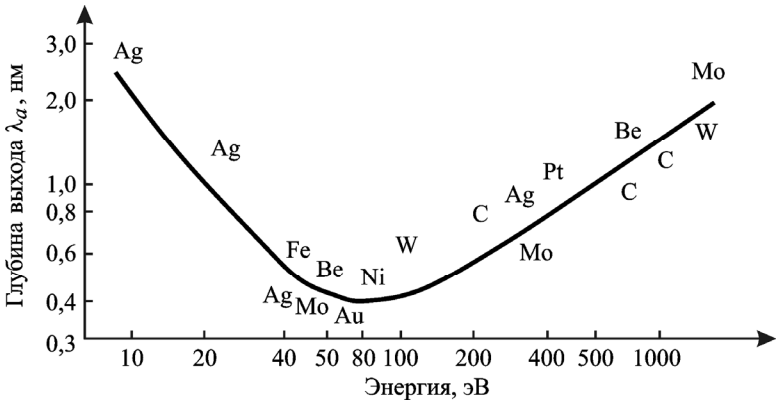


Рис.10.111. Зависимость глубины выхода и энергия оже-электронов для различных материалов

Электронный спектр можно представить в виде графика зависимости $N(E)$. В этом случае оже-спектр проявляется на фоне спектра вторичных электронов в виде небольших пиков (рис. 10.112). Количество химического элемента, которому соответствует определенная энергия оже-электрона, пропорционально высоте пика.

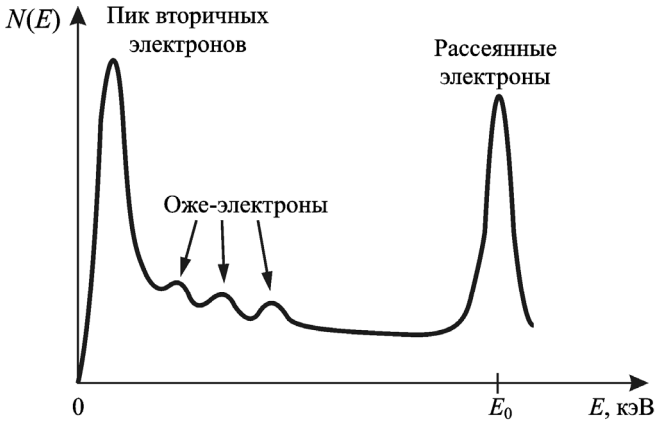


Рис.10.112. Типичный спектр вторичных, рассеянных и оже-электронов

В большинстве случаев высота пиков над фоновым спектром вторичных электронов недостаточна для надежного измерения, поэтому обычно оже-пики регистрируют и измеряют по дифференци-

альным кривым энергораспределения (рис. 10.113,*а*), на которых оже-электроны проявляются более отчетливо (рис. 10.113,*б*). Положение оже-пика определяют по минимуму на кривой распределения.

Оже-пики имеют определенную энергетическую ширину, которая не зависит от степени монохроматичности (моноэнергетичности) первичного пучка электронов, и определяется следующими факторами:

- уширением, связанным с временем жизни вакансии;
- шириной энергетических уровней или зон, участвующих в переходах;
- потерями энергии при выходе оже-электронов из твердого тела;
- разрешающей способностью применяемого энергоанализатора.

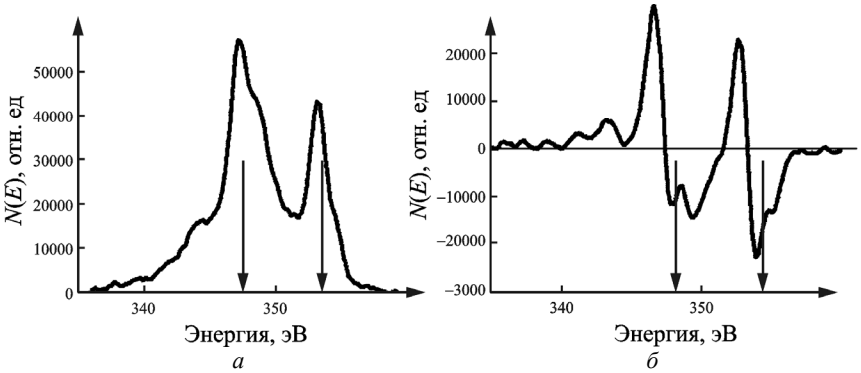


Рис. 10.113. Энергетический спектр оже-электронов Ag:
А – интегральный $N(E)$; *б* – дифференцированный $\mathrm{d}N/\mathrm{d}E$

Поскольку время жизни первичной вакансии составляет 10^{-14}–10^{-16} с, то в соответствии с принципом Гейзенберга это приводит к неопределенности в энергии оже-электронов, не превышающей несколько электронвольт. Второй фактор играет существенную роль, если в переходе участвуют электроны валентной зоны. При этом уширение составит величину, соизмеримую с шириной валентной зоны, если в переходе участвует только один электрон этой зоны. Если же в переходе участвуют два электрона валентной зоны, то уширение оже-пика соизмеримо с удвоенной шириной

пика. Третий фактор влияет на ширину оже-пика, если оже-электроны испускаются атомами, находящимися не на поверхности материала. В этом случае происходит уширение оже-пика так, что в его низкоэнергетической части появляется «хвост» или возникают пики – «спутники» в результате возбуждения объемных или поверхностных коллективных колебаний.

Выход оже-электронов и флуоресценция. Время жизни возбужденного состояния τ («дырка» в оболочке) определяется суммой всех возможных процессов затухания (снятия возбуждения). Излучательные переходы происходят с вероятностью P_X. Оже-переходы имеют вероятность P_A, а переходы Костера–Кронига (при которых дырка заполняется электроном из той же самой оболочки) – P_K. Других механизмов снятия возбуждения не существует, так что

$$\frac{1}{\tau} = P_X + P_A + P_K \,. \tag{10.141}$$

Для переходов на вакансии в K-оболочке (так же, как и для дырок в L_3- и M_5-оболочках) переходы Костера–Кронига не происходят, и относительная вероятность испускания рентгеновского излучения P_{X0} дается выражением

$$P_{X0} = \frac{P_X}{P_A + P_X} \,. \tag{10.142}$$

Величину P_{X0} обычно называют *выходом флуоресценции*, которая вычисляется с помощью полуэмпирического выражения:

$$P_X/P_A = (-a + bZ - cZ^3)^4, \tag{10.143}$$

где a, b, c – коэффициенты: $a = 6{,}4\cdot10^{-2}$, $b = 3{,}4\cdot10^{-2}$ и $c = 1{,}03\times \times 10^{-6}$. Отношение дает сплошную кривую, показанную на рис. 10.114, тогда как «выход оже-электронов» равен $(1 - p_X)$. Как видно из этого графика, оже-переходы преобладают для элементов с малыми Z.

В таких случаях испускание оже-электронов является важным механизмом релаксации K-вакансий. Такая зависимость от Z не означает уменьшения оже-переходов при больших Z, а лишь подчеркивает, что рентгеновские переходы становятся преобладающим способом снятия возбужденного состояния при больших Z.

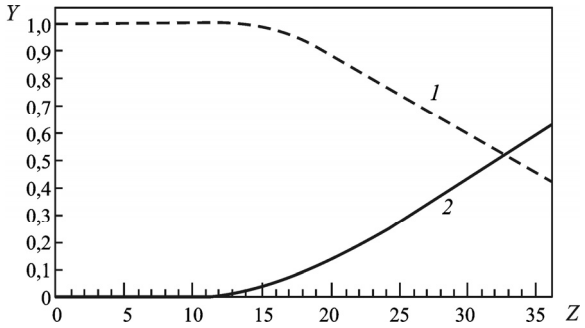


Рис. 10.114. Зависимость выхода оже-электронов (кривая *1*) и рентгеновских квантов (кривая *2*) от атомного номера элемента *Z*

10.7.2. Аппаратура для оже-анализа и методы обработки оже-спектров

Конструкция оже-спектрометра. Принцип действия спектрометра зависит от типа применяемого энергоанализатора. Наибольшее распространение получили *энергоанализатор с цилиндрическим зеркалом* (ЭАЦЗ) и энергоанализатор с тормозящим электрическим полем (ЭАТП).

На рис. 10.115 показана схема экспериментальной установки с ЭАЦЗ, которая состоит из двух коаксиальных цилиндров и кольцевой диаграммы, за которой расположен коллектор. Две кольцевые щели (входная и выходная) затянуты мелкой металлической сеткой. Потенциалы исследуемого образца и внутреннего цилиндра равны нулю, а на внешний цилиндр подается отрицательное напряжение.

Пучок электронов, создаваемый пушкой *1* (см. п. 10.1.2), фокусируется в точку диаметром ~100 мкм на поверхности образца, которая является одним из фокусов энергоанализатора. Возникающие вторичные электроны движутся в радиальных направлениях и проходят через кольцевую входную щель.

Отрицательный потенциал, прикладываемый к внешнему цилиндру, направляет электроны с определенной энергией в выходную щель, а затем в выходную диафрагму. При этом анализируются вторичные электроны, входящие в энергоанализатор типа «цилиндрическое зеркало» под средним углом 42°20' к оси симметрии. Входная щель внутреннего цилиндра пропускает в анализирующее пространство электроны, заключенные в телесном угле между дву-

мя коаксиальными конусами, составляющими угол 7°. Большой входной угол определяется тем, что в ЭАЦЗ осуществляется *фокусировка второго порядка* (т.е. в двух ваимноперпендикулярных направлениях).

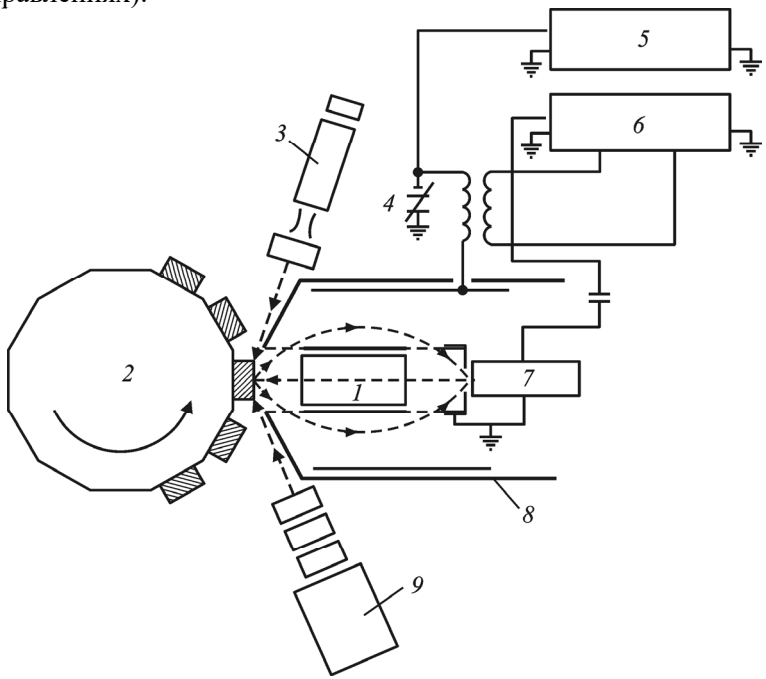


Рис. 10.115. Схема оже-спектрометра:
1 – электронная пушка; *2* – барабан с изучаемыми образцами; *3* – вспомогательная электронная пушка; *4* – регулируемый генератор пилообразного напряжения; *5* – регистратор; *6* – синхронный усилитель; *7* – детектор электронов; *8* – ЦЗЭА; *9* – ионная пушка

Оже-электронные переходы обычно проявляются как небольшие особенности, наложенные на большой фон вторичных электронов. Поэтому обычной практикой является использование дифференцирующей техники и получение функции $\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$. Вклад от медленно изменяющегося фона минимизируется с помощью дифференцирующей техники. Полный ток фона обратного рассеяния в области энергий выше 50 эВ составляет обычно 30 % от тока первичного пучка. Уровень шума, возникающего за счет этого тока, и отношение энергетического разрешения ΔE к ширине оже-

линии в общем случае и определяют отношение сигнал/шум и, следовательно, предельный уровень регистрации примесей в образце. Типичная величина предельного уровня регистрации составляет 10^{-3}, т.е. ~0,1 ат.%.

На практике из-за малой величины сигнала оже-спектроскопия проводится в режиме вычисления производной спектра по энергии. Дифференцирование выполняется аналоговым методом с помощью одновременного наложения малого переменного напряжения на напряжение внешнего цилиндра и синхронной регистрации сигнала электронного умножителя в фазе с синхронизованным усилителем. Ось Y регистрируемой записи пропорциональна $\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$, а ось X – кинетической энергии электронов E. Производная спектра получается непосредственно. В этой методике возмущающее напряжение $\Delta U = k \cdot \sin(\omega t)$ налагается на энергию настройки анализатора, так что ток собранных электронов $I(U)$ становится модулированным, $I(U + \Delta U)$ можно записать в виде разложения в ряд Тейлора:

$$I[U + k \cdot \sin(\omega t)] = I_0 + I' \cdot \sin(\omega t) + k^2 \cdot \frac{\sin^2(\omega t)}{2!} I'' + \ldots, \quad (10.144)$$

где $I' = \mathrm{d}I/\mathrm{d}U$ и $I'' = \mathrm{d}^2 I/\mathrm{d}U^2$.

В этих расчетах предполагается $k << \mathrm{U}$, так что членами высокого порядка, начиная сk^3, пренебрегают. Используя синхронный усилитель, можно осуществить селекцию компоненты сигнала, соответствующей частоте ω, которая равна требуемой величине I' или для цилиндрического зеркального анализатора $\mathrm{d}N/\mathrm{d}E$. Это возможно, если величина k меньше, чем ширина оже-линии (~5 эВ).

В твердом теле положение более сложное, даже если рассматривается выход из слоя толщиной, равной глубине выхода электронов λ_a. Например, первичные электроны, которые проникают через поверхностный слой и испытывают затем обратное рассеяние, могут давать вклад в выход оже-сигнала, если энергия E_p первичных электронов намного превышает энергию связи. На выход также сильно влияют углы падения (дифракционные эффекты влияют на число упруго рассеянных первичных электронов) и испускания (геометрическая проекция глубины выхода). Следовательно, играет роль шероховатость поверхности – вероятность выхода электронов из шероховатой поверхности меньше, чем из гладкой. Поэтому при анализе твердых тел необходимо рассматривать модификацию как

падающего пучка, так и оже-электронов при прохождении через твердое тело.

Оже-электронная спектроскопия является поверхностно-чувствительной методикой. В общем случае малые количества типичных загрязнений C, N и O легко обнаруживаются. Водород не определяется оже-измерениями, так как для оже-перехода необходимо иметь 3 электрона на орбитах атома.

Спектрометры с цилиндрическим зеркалом имеют лучшее, чем ЭАТП, разрешение, которое составляет $R = \delta E/E_a = 0{,}3 - 1{,}5$ %.

Для увеличения чувствительности в оже-спектрометрах используют наклонное падение пучка первичных электронов на исследуемый образец. Углы падения электронов, отсчитываемые от поверхности образца, составляют 15–20°.

Калибровка оже-спектрометра. Главная проблема при получении количественных данных в ОЭС связана с гомогенностью (однородностью состава в объеме) образца. В тех случаях, когда состав поверхности существенно отличается от состава объема, например, вследствие сегрегации или адсорбции химических элементов, трудно получить точную информацию о составе. Некоторое представление об изменении состава с глубиной получают, изменяя угол падения первичного пучка или сравнивая высокоэнергетические и низкоэнергетические оже-пики. Лучший способ решения таких задач, по-видимому, – сочетание ионного распыления с оже-анализом для регистрации профиля концентрации.

В случае гомогенных образцов из уравнения для оже-тока получено выражение $C_i/C_j = (I_i/G_i r_i B_i \varphi_I \tau_i) \cdot (G_j r_j B_j \varphi_j \tau_{ij}/I_j)$, которое совместно с равенством $\Sigma C_i = 1$ и позволяет находить концентрации элементов по величинам токов I_i и I_j, если остальные коэффициенты известны. Такой метод применяется на практике, но его следует отнести к наименее точным из всех количественных методов, имея в виду отмеченную выше неопределенность некоторых параметров.

Метод эталонирования. Коэффициенты r, τ и, возможно, B (если электроны внешней оболочки участвуют в образовании связи и в оже-процессе) зависят как от атомного номера определяемого элемента, так и от матрицы, в которой этот атом находится. Если пренебречь матричным эффектом, то можно ввести понятие «*ко-*

эффициента элементной чувствительности», который определяется величиной оже-сигнала от чистого элемента, полученного при некоторых стандартных условиях. Эти коэффициенты определяются для каждого конкретного эксперимента, или используются опубликованные их значения, если экспериментальные условия подобраны соответствующим образом. В таком случае искомая концентрация химического элемента определяется как $C_i = (I_i / S_i) / \Sigma(I_j / S_j)$.

Для метода эталонирования готовятся образцы с известной концентрацией химических элементов, подобные анализируемому, и по ним определяются необходимые коэффициенты относительной чувствительности. Такой подход оказался весьма успешным, хотя и в этом случае существуют некоторые сомнения относительно истинного состава поверхности эталона. Довольно просто приготовить сплав известного состава, но поверхность такого эталона должна очищаться в вакуумных условиях непосредственно перед экспериментом. В таких случаях образец обычно просто раскалывают в экспериментальной камере и считают, что состав поверхности скола соответствует объемному. Но если поверхность скола получена в результате межзеренного разрушения, то на ней вследствие сегрегации по границам зерен могут присутствовать примеси. Этот процесс хорошо известен в металлургии, где достаточно интенсивно изучался методом ОЭС. Очистку проводят также механически (резцом) или ионной бомбардировкой. При втором методе, как известно, изменяется состав поверхности, но в некоторых работах предложены методы коррекции этого эффекта в случае бинарных сплавов.

Метод внутреннего стандарта. Если исследуемым образцом является сплав двух химических элементов, тогда токи оже-электронов от этих элементов равны, соответственно:

$$i_{a1} = I_0 \cdot \sigma_a \cdot c_1 \cdot R \cdot \Omega, \qquad (10.145)$$

$$i_{a2} = I_0 \cdot \sigma_a \cdot c_2 \cdot R \cdot \Omega. \qquad (10.146)$$

Предполагая, что для различных элементов в ходе одного опыта R и Ω не изменяются, в методе внутреннего стандарта рассматривают отношения

$$\frac{i_{a1}}{c_1} = \frac{i_{a2}}{c_2} = \xi = \text{const}. \qquad (10.147)$$

10.7.3. Применения метода в материаловедении

Анализ поверхности методом оже-спектроскопиипозволяет изучать физические и химические свойства поверхности, осуществлять входной и выходной контроль материалов, оценивать степень чистоты обработанных поверхностей и выполнять анализ изменений состояния поверхности, например, при отказах изделий электронной техники. Сочетая в одном приборе растровую электронную микроскопию (РЭМ) с электронной оже-спектроскопией, можно получить информацию как о структуре, так и о химическом составе материала с очень высокой локальностью по глубине.

Требования к вакууму. Проведение оже-анализа требует, как и другие методики электронной спектроскопии, сверхвысокого вакуума ($p < 10^{-8}$ Па). Для получения достоверных данных о химическом составе поверхностной области необходимо предотвратить ее загрязнение молекулами газа. Считая, что коэффициент абсорбции газа поверхностью материала равен единице, можно показать, что за время измерения порядка 100 с на поверхности адсорбируется не более 1/10 монослоя молекул химически активного газа при давлении остаточных газов на уровне 10^{-8}–10^{-9} Па.

Химические сдвиги. Химическое окружение атома отражается в изменениях орбиталей электронов валентных оболочек, которые, в свою очередь, влияют на атомный потенциал и энергию связи электронов атомного остова. Энергии связи внутренних *K*- и *L*-оболочек сдвигаются с изменениями химического окружения. По этой причине линии K_α рентгеновского излучения, которые являются переходами между *K*- и *L*-оболочками, испытывают лишь небольшие сдвиги. В *KLL*-линиях оже-электронов участвуют как *K*-, так и *L*-оболочки, но в отличие от линий K_α испускания рентгеновского излучения *L*-оболочки в переходе участвуют дважды. Поэтому энергии электронов внутренних оболочек, выбрасываемых в *KLL*-процессе, отражают химические сдвиги. Ввиду этого можно ожидать химические сдвиги как в оже-, так и в рентгеновских спектрах. Однако в двухэлектронных оже-процессах химические сдвиги интерпретировать труднее, чем в одноэлектронных фотоэлектрических процессах. Кроме того, оже-линии более широки, чем рентгеновские линии. В результате этого

именно последняя методика обычно используется для исследования изменений в химических связях.

Количественный анализ, в общем, проводится по отношению интенсивностей между неизвестной и стандартной спектральной линиями или с использованием метода калибровочной кривой, который «соотносится» к стандартному спектру, полученному от стандартного образца. От его результатов зависит точность количественного анализа оже-спектра. Однако интенсивности пиков и форма стандартного спектра зависят от физического и химического состояния поверхности (глубина ~6 нм). Можно выделить три причины, которые усложняют проведение количественного анализа оже-спектров.

Во-первых, трудно получить стандартный образец, который сохраняет свой состав в приповерхностной зоне. Даже если состав образца точно известен в объеме, на поверхности состав обычно другой из-за адсорбции, окисления и других процессов. На практике широко применяется метод ионного распыления для получения чистой поверхности. Однако при таком методе состав поверхности может отличаться от состава образца в объеме вследствие селективного распыления.

Во-вторых, интенсивность оже-пика определенного элемента определяется не только его атомной концентрацией, но также наличием других элементов, составляющих матрицу. Это так называемый *матричный* эффект. Например, интенсивность углерода больше зависит от составляющего матрицу тяжелого элемента, чем легкого. В этом случае, если количественный анализ углерода проводится с использованием стандартного спектра чистого углерода (концентрация 100 %), результат обычно превышает 100 %.

В-третьих, выход оже-электронов зависит от угла падающего электронного пучка и от кристаллографического направления (эффект *каналирования*). Поэтому измерения неизвестного и стандартного образцов должны проводиться в одинаковых условиях.

Факторы, определяющие интенсивность пиков оже-электронов. Существует два вида оже-электронов в зависимости от происходящих процессов. Одни образуются под воздействием падающих электронов, другие – под воздействием высокоэнергетических обратно отраженных электронов, вырвавшихся из по-

верхности. Влияние обратно отраженных электронов увеличивается с ростом ускоряющего напряжения E_0 падающих электронов и с ростом атомного номера матричного элемента. Коэффициент обратного отражения γ элемента с атомным номером Z для падающего электрона, облучающего образец при нормальном падении:

$$\gamma_i(E_0) = 1 + (4,35 - 3,93Z^{0,1}) \cdot \left(\frac{E_0}{E_b}\right)^{-0,25} + 4,85Z^{0,1} - 5,45, \quad (10.148)$$

где E_0 – энергия падающего электронного пучка, E_b – энергия ионизации i-го элемента, необходимая для рассеяния электронов с K-оболочки, которая требуется для образования оже-электронов.

В многоэлементной m-системе средний атомный номер изучаемого образца можно вычислить как

$$\langle Z \rangle = \sum_{i=1}^{m} C_i Z_i . \quad (10.149)$$

В табл. 10.5 представлены энергии и относительные интенсивности выхода оже-электронов.

Получение профиля распределения атомов примеси по глубине матрицы. Ионное травление в ОЭС используется не только для очистки поверхности образцов перед измерением, но и для получения профилей изменения состава образца по глубине $C(x)$. В процессе облучения ионный пучок создает на поверхности образца кратер (рис.10.116), диаметр которого (обычно 5–20 мм) намного больше диаметра электронного зонда (~0,5 мм). Профиль концентрации по глубине получают путем непрерывной регистрации элементного состава на дне кратера в ходе распыления, т.е. $C(x) = f(\upsilon_{sp}, t)$, где υ_{sp} – скорость распыления, t – время распыления. Ионная бомбардировка, проводимая одновременно с электронной, оказывает малое влияние на оже-анализ, поскольку число вторичных электронов, возбуждаемых ионным пучком, намного меньше, чем при возбуждении первичным электронным пучком.

При послойном анализе разрешение по глубине определяется несколькими факторами. К ним относятся однородность ионного пучка на исследуемом участке поверхности, глубина выхода оже-электронов и однородность образца.

Таблица 10.5

Величины энергий и относительная интенсивность выхода оже-электронов

	H 1																	**He** 2
	Li 3	**Be** 4											**B** 5	**C** 6	**N** 7	**O** 8	**F** 9	**Ne** 10
KLL	°30 •36 °47	•98											•172	•263	•373	•303	603 620 •645	
	Na 11	**Mg** 12											**Al** 13	**Si** 14	**P** 15	**S** 16	**Cl** 17	**Ar** 18
LVV	•24	33 •43											49 •64	•89 105	•115	130 •146	165 •176	195 •211
KLL	° 37 °915 °948 •979	1105 °1139 °1173 •1184											°1340 °1360 °1375 •1390	°1557 1577 °1597 •1614				
	K 19	**Ca** **20**	**Sc** 21	**Ti** **22**	**V** 23	**Cr** 24	**Mn** 25	**Fe** 26	**Co** 27	**Ni** 28	**Cu** 29	**Zn** 30	**Ga** 31	**Ge** 32	**As** 33	**Se** 34	**Br** 35	**Kr** 36
MVV		•18	•30	•26 39	•26 44	•34	•39	•45 78	•50 92	•56 97	•58 105	•55	•53	•19 50 86	•28 38 89	•40	•50	
LMM	214 •243 265	249 •284 °330	290 •331 364	362 •381 °449	408 •428 •509	476 •486 568	509 •528 •631	•589 •645 °712	•646 •708 •771 °784	•707 •772 •844 °860	764 •836 •916 °932	825 •904 •990 °1012	°888 •971 •1066 °1093	° 952 •1041 •1143 ° 1174	° 1016 •1112 •1222 ° 1259	° 1084 •1188 •1310 ° 1350	° 1167 ° 1268 •1390 °1437	

Примечание:

Величины энергий представлены в эВ. Интенсивность линий представлена как: • - 1,0 – 0,5; ° – 0,5 –.0,1; без маркера - < 0,1

Продолжение табл.10.5

	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
NVV				•24	•24 35	•26 37				•37 61	24 •35	21 •40	•45	•52	20 •49	28 •45		
MNN			•75 •99 107 •126	•90 •115 •146 °173	•104 °131 •164 °196	°119 °159 •184 •219			219 •251 •298 347	184 236 °268 •321	257 °291 •349 •354	276 °310 •375 •381	299 °331 •402 •409	314 °351 •427 •435	332 °369 •452 •460	350 390 •479 °488		
LMM			°1442 °1578 •1730 °1808	°1527 °1665 •1836 °1921	°1630 °1762 •1936 °2032	°1704 °1872 •2036 °2142												
	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Ti 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
NVV				•166 177 328	•165 177 329	•164 176 345	•163 173 354		°36 •48 168 225	•38 •59 166 232	•68 141 °238				° 48 99 °242 264			
MNN				°1213 •1406 •1614 °1671	°1252 •1453 •1674 °1731	°1294 •1500 •1729 °1792	°1334 °1548 •1782 •1852		°1420 °1650 •1899 •1974	°1460 °1698 •1960 •2039	°1499 °1744 •2015 •2101				°1927 °2035 •2226 •2336			
	Cd 64	Th 90	U 92															
NVV	°105 124 •135	•53 °148 °221 •235	• 72 ° 88 °176 •279															
MNN	750 •867 •1014 1165																	

Потерями в разрешении из-за неоднородности ионного пучка можно пренебрегать в тех случаях, когда его размеры велики по сравнению с электронным пучком. Вклад глубины выхода не превышает нанометра и остается постоянным в процессе распыления. Наиболее важным фактором, ограничивающим разрешение по глубине, является неоднородность образца, обусловленная неодинаковой толщиной тонких пленок на исследуемых поверхностях, наличием поликристаллических зерен, сравнимых по размерам с толщиной пленки, а также образованием выделений элементов пленки.

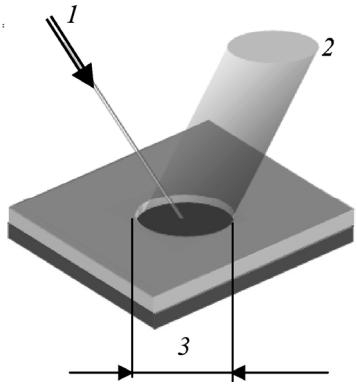


Рис. 10.116. Послойный элементный анализ методом ОЭС с ионным травлением: *1* – электронный пучок; *2* – ионный пучок; *3* – кратер, вытравленный в образце ионным пучком

Непрерывная регистрация спектра в процессе ионного травления применяется также для контроля очистки поверхности. Уменьшение и последующее исчезновение линии углерода (если углерод не входит в состав исследуемого образца) свидетельствует об удалении адсорбата, кислорода – о полном стравливании оксида.

Качественный и количественный элементный анализ. Цель *качественного анализа* поверхности твердых тел методом ОЭС – определение наличие того или иного элемента, получение, если это возможно, информации о химических связях этого элемента с компонентами матрицы и приблизительной оценки его концентрации и распределения в приповерхностном слое.

Качественный анализ. После записи оже-спектра определяют химические элементы, соответствующие зарегистрированным максимумам спектра, используя справочники с таблицами энергий оже-переходов и атласы эталонных оже-спектров.

В процессе обработки и анализа оже-спектров используются методы численного анализа экспериментальных данных: вычитание фона (рис. 10.117), фильтрация шума, дифференцирование спектра $N(E)$ (см. рис. 10.113) сглаживание, усреднение, аппроксимация формы линии функцией Гаусса (рис. 10.118,*а*):

$$N_m(E) = \frac{N_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E - E_m)^2}{2\sigma^2} \right), \qquad (10.150)$$

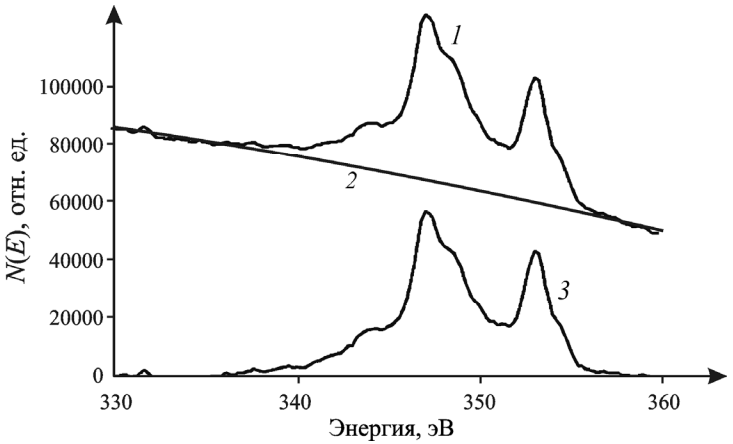
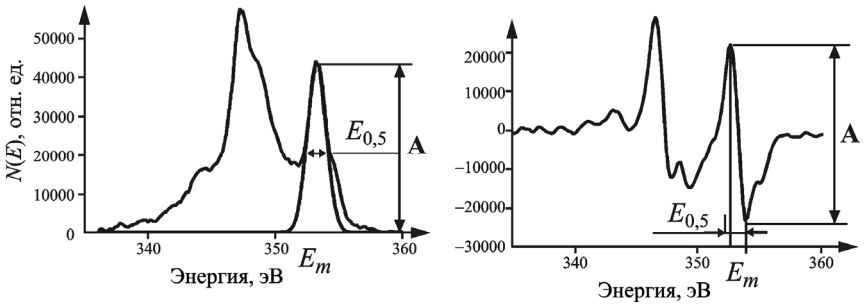


Рис. 10.117. Пример первичной математической обработки оже-спектра образца серебра:
1 – исходный спектр; *2* – аппроксимация фона полиномом второго порядка; *3* – оже-спектр после вычитания фона



а *б*

Рис. 10.118. Параметры спектральных линий, определяемые методом FWHM (определение E_m и интенсивности A):
а – аппроксимация интегрального пика гауссовским распределением;
б – дифференцированный оже-спектр

Программные средства для обработки оже-спектров обычно включают основные методы численного анализа, часто используемые в спектроскопии, а также базы данных об энергиях и относительной интенсивности оже-переходов.

Количественный анализ методом ОЭС применяется для определения концентрации присутствующих на поверхности элементов с указанием границ доверительного интервала или стандартного отклонения для измеренной величины содержания компонента. Точность элементного анализа определяется возможностями используемой методики анализа.

Количественный анализ возможен только по дифференцированным спектрам. При использовании функции Гаусса для описания линий в интегральных спектрах $N(E)$ под энергией максимума E_m понимают положение максимума (значение параметра x_0) подгоночной гауссианы. Ширину пика $\Delta E_{0,5}$ оценивают как полную ширину гауссианы на уровне 1/2 максимума (*FWHM* – full width at half maximum) $\Delta E = 2{,}36\sigma$. В качестве интенсивности линий используют амплитуду A или интегральную интенсивность I (площадь под гауссовской кривой).

В дифференциальных спектрах $\mathrm{d}N/\mathrm{d}E$ (рис. 10.118,*б*) под величиной E_m понимают спектральное положение минимума, ширина пика определяется как расстояние между максимумом и минимумом по шкале энергий, интенсивность (амплитуда) – как разность значений в максимуме и в минимуме, под интегральной интенсивностью пика понимают амплитуду, умноженную на ширину.

В результате измерений и математической обработки полученных спектров по положениям пиков, не проводя дополнительных измерений, определяют наличие того или иного элемента на поверхности и его приблизительное количество.

Для вычисления концентрации элементов любых образцов, делают предположение, что ряд значений одинаков как для стандартного, так и неизвестного образцов: сечение ионизации атома, вероятность оже-переходов, фактор упругого рассеяния, глубина выхода оже-электронов, условия эксперимента, параметры анализатора и детектора, шероховатость поверхности и полная атомная плотность образца. Используя фактор относительной элементной чув-

ствительности, измеренный на стандартном образце $\Sigma_i (I_i/S_i)$, определяют концентрацию в изучаемом образце с неизвестным составом $C_{xi} = (I_{xi}/S_{xi}) / \Sigma_i (I_i/S_i)$, где S_i – фактор элементной чувствительности. S_i показывает, во сколько раз величина оже-сигнала от образца, состоящего исключительно из атомов *i*-го сорта, отличается от той же величины для некоторого стандарта (в качестве стандарта обычно выбирается чистое серебро).

10.8. Метод рентгеноспектрального анализа

Рентгеноспектральные методы определения химического состава материалов занимают ведущее положение среди других методов современной аналитической химии (см. п. 9.1.6). Постоянное совершенствование *методов рентгеноспектрального анализа* (РСА) и аппаратуры позволяет расширять области его применения.

Существуют три основных метода рентгеноспектрального анализа: *эмиссионный* – РЭА – исследуемое вещество подвергается воздействию ускоренных заряженных частиц (электронов или ионов) и возбуждается рентгеновское излучение; *абсорбционный* – РАА – рентгеновское излучение с известным энергетическим спектром $I(\lambda)$ пропускают через образец и определяют длины волн скачков поглощения для химических элементов; *флуоресцентный* – РФА – исследуемое вещество испускает вторичное (флуоресцентное) излучение при облучении первичным рентгеновским излучением, как правило, от рентгеновской трубки. В силу простоты условий измерений последний метод находит широкое применение для количественного анализа примесей и легирующих элементов в различных матрицах.

10.8.1. Физические основы метода

В рентгенофлуоресцентном методе анализы ведутся по наиболее сильным линиям вторичного рентгеновского флуоресцентного спектра. Методом РФА изучают как твердые, так и жидкие вещества, содержащие элементы от бора до урана. Диапазон определяемых концентраций – от 0,0001 до 100 ат. %. Точность количественных определений достигает в лучших условиях 0,3 отн. %.

Диапазон длин волн рентгеновского излучения по порядку величины соответствует межатомным расстояниям в кристаллических решетках. Возникновение рентгеновских спектров происходит следующим образом (см. п. 9.1.6). При бомбардировке вещества пучком ускоренных заряженных частиц или фотонов высокой энергии с одной из внутренних электронных оболочек атома вырывается электрон и удаляется из атома. Образовавшаяся вакансия заполняется электроном, переходящим с одной из внешних оболочек. Разница энергий электрона на внешней оболочке и электрона на внутренней оболочке определяет энергию испускания рентгеновского фотона. Если электроны вырываются с *K*-оболочки, то при заполнении вакансий возникает *K*-серия излучения, если электроны вырываются с *L*-оболочки, то возникает *L*-серия рентгеновского спектра, и т.д. Появление *K*-серии обязательно сопровождается появлением остальных серий. Диаграмма наиболее сильных рентгеновских линий, используемых в РСА, показана на рис. 10.119.

Анализ химического состава вещества проводится по характеристическим рентгеновским спектрам, структура которых обусловлена энергетическим состоянием электронов в атоме. Рентгеновские спектры состоят из серий, обозначаемых буквами *K*, *L*, *M*, *N*, *O*. Каждая серия состоит из линий, обозначаемых в порядке возрастания частоты излучения α, β, γ и т.д., которые, в свою очередь, имеют цифровые индексы ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, $K_{\beta 3}$, $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$, $L_{\beta 1}$ и т.д.).

Английский физик Мозли в 1913 г. установил связь между длиной волны линий рентгеновского спектра и атомным номером возбуждаемого элемента.

Пусть энергия электрона на *i*-й оболочке с главным квантовым числом n_i равна

$$E_i = \frac{8\pi^6 m \mathrm{e}^4}{\mathrm{h}^2} \cdot \frac{F^2}{n_i^2}, \qquad (10.151)$$

где F – эффективный заряд атома.

Энергия E_ν рентгеновского кванта с частотой ν определяется разностью энергий E_i начального и E_j конечного уровней

$$E_\nu = \mathrm{h}\nu = \Delta E = E_i - E_j; \qquad (10.152)$$

$$\nu = \frac{8\pi^6 me^4}{\mathrm{h}^3} \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \cdot F^2 \,. \qquad (10.153)$$

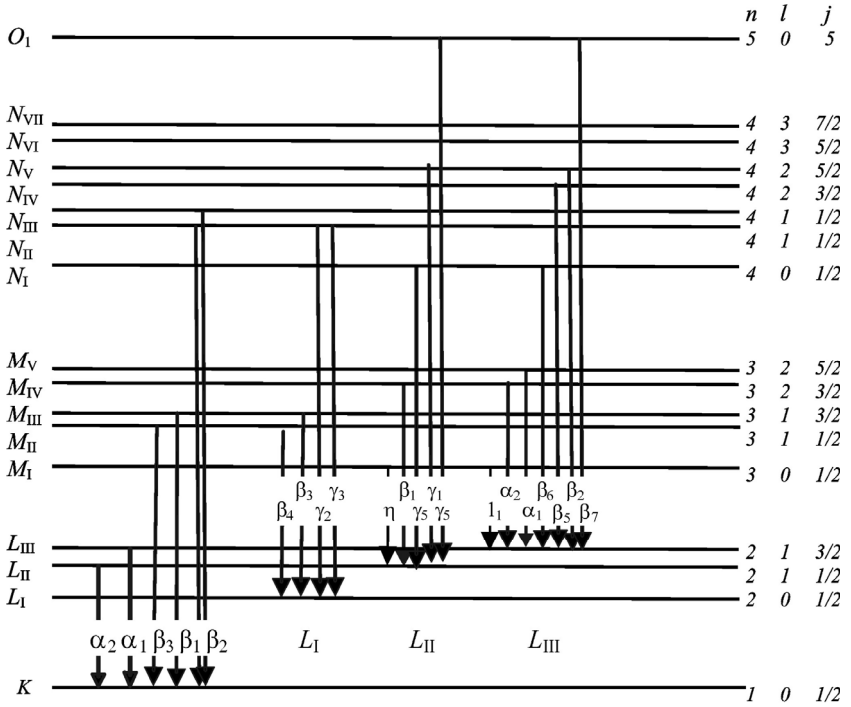


Рис. 10.119. Диаграмма радиационных переходов орбитальных электронов

Полагая, что эффективный заряд атома равен атомному номеру Z, уменьшенному на некоторую постоянную экранирования σ, получим выражение закона Мозли

$$\sqrt{\nu} = \mathrm{const}\,(Z - \sigma), \qquad (10.154)$$

Учитывая, что длина волны связана с частотой соотношением

$$\lambda = \frac{\mathrm{c}}{\nu}, \qquad (10.155)$$

закон Мозли можно записать в виде

$$\lambda = \frac{\mathrm{const}}{(Z - \sigma)^2} \,. \qquad (10.156)$$

В частности, для $K_{\alpha i}$-линии можно записать соотношение

$$\lambda_{K_{\alpha i}} \cong \frac{1,21 \cdot 10^{-6}}{(Z-1)^2}, \text{ нм.} \qquad (10.157)$$

Закон Мозли позволяет установить однозначную связь между измеренными длинами волн (энергиями) линий и атомными номерами элементови является основой качественного рентгеноспектрального анализа (рис. 10.120).

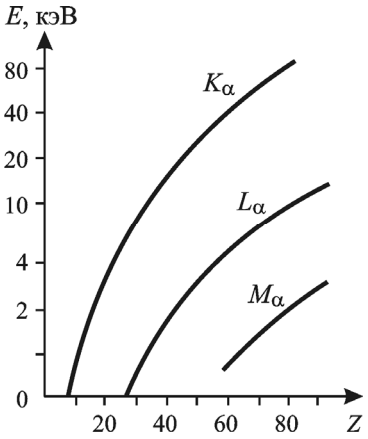


Рис. 10.120. Зависимость энергии основных линий рентгеновского спектра от Z

Относительная интенсивность линий в серии определяется вероятностью соответствующих переходов электронов между энергетическими уровнями. Относительную интенсивность линий характеризуют статистическим весом.

Для количественного анализа используются наиболее «яркие» линии спектра. В качестве аналитических чаще всего используются $K_{\alpha i}$-линии для элементов с атомными номерами $Z < 50$. Для элементов с более высокими номерами используются $L_{\alpha i}$-и $L_{\beta i}$-линии, так как для возбуждения K-серии тяжелых элементов требуется высокий ускоряющий потенциал (до 100 кВ и более), обеспечить который технически трудно.

Выход флуоресценции. Переходы электронов между оболочками, сопровождающиеся излучением рентгеновского фотона, называются радиационными. Существует и другой механизм освобождения атома от избыточной энергии, полученной при ионизации, который заключается в том, что с одной из внешних оболочек испускается электрон, уносящий избыток энергии, – оже-электрон (см. п. 10.8). Таким образом, радиационные и безрадиационные переходы – это процессы конкурирующие.

Вероятность радиационного перехода на K-уровень носит название выхода флуоресценции K-уровня и равна

$$p_k = \frac{n_k^{irr}}{n_k}, \qquad (10.157)$$

где n_k^{irr} – число ионизации, сопровождающихся радиационным переходом; n_k – общее число ионизации K-уровня.

Вероятность безрадиационного перехода характеризуется величиной оже-выхода p_{ak}, причем $p_k + p_{ak} = 1$.

Для более высоких L- и M-уровней определение выхода флуоресценции осложняется безрадиационными переходами между подуровнями (переходами Костера–Кронига), которые приводят к перераспределению первично возникших вакансий на подуровнях.

Вероятности переходов Костера–Кронига на L_1-подуровень с L_2- и L_3-подуровней обозначаются соответственно $f_{1,2}^L$ и $f_{1,3}^L$, а вероятность перехода с L_3-подуровня на подуровень L_2 – как $f_{2,3}^L$. Для L_3-подуровня, так же как и для K-уровня, справедливо равенство $p_{L3} + p_{aL3} = 1$.

Для остальных подуровней начальное возбуждение снимается еще и переходами Костера – Кронига, поэтому $p_{L2} + p_{aL2} + f_{2,3}^L = 1$ и $p_{L1} + p_{aL1} + f_{1,2}^L + f_{1,3}^L = 1$.

Все величины, входящие в формулы, – это атомные константы, значения которых постоянно уточняются. Иногда L-уровень характеризуют средним выходом флуоресценции как

$$\langle P_L \rangle = \sum_{i=1}^{3} N_{Li} P_{Li}, \qquad (10.158)$$

где N_{Li} – относительное число первичных вакансий на L_i подуровне.

Средний выход флуоресценции для сложных уровней атомной константой не является, так как число первичных вакансий зависит от условий возбуждения атомов. Вместе с тем использование среднего выхода флуоресценции для L- и M-уровней удобно при приближенных расчетах. Для расчета величины выхода флуоресценции (рис. 10.121) используют приближенную формулу:

$$\langle P \rangle = \frac{Z^4}{(\alpha + Z^4)}, \qquad (10.159)$$

где α – для K-, L-, M-переходов равна соответственно $\alpha_K = 1{,}06 \cdot 10^6$; $\alpha_L = 1{,}0 \cdot 10^8$; $\alpha_M = 1{,}4 \cdot 10^9$.

Для K-серии часто используется *формула Бурона*:

$$\left(\frac{p_k}{1-p_k}\right)^{1/4} = A_k + B_k Z + C_k Z^3, \qquad (10.160)$$

где $A_k = 0{,}015 \pm 0{,}01$; $B_k = 0{,}0327 \pm 0{,}0005$; $C_k = -(0{,}64 \pm 0{,}07) \cdot 10^{-4}$.

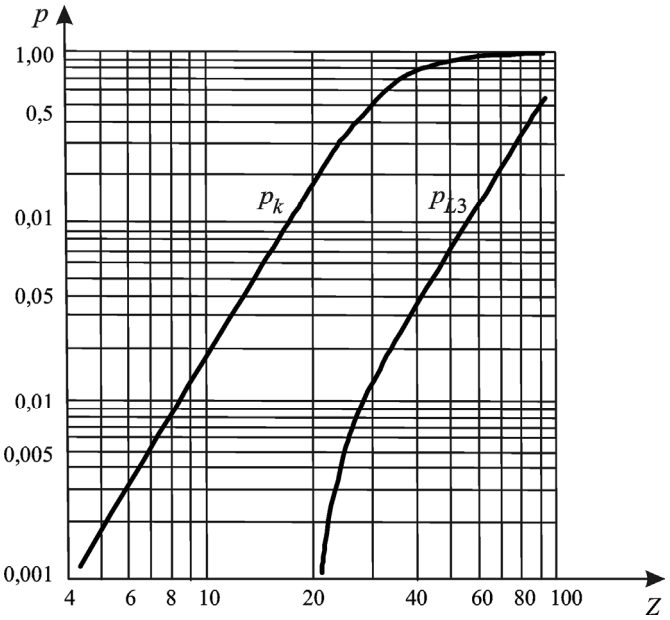


Рис. 10.121. Зависимость вероятности P выхода флуоресценции от атомного номера материала для K- и L_3-линий возбуждений

На выход флуоресценции K-оболочек легких элементов оказывает влияние химическая связь. Например, p_k для кислорода в соединениях O_2, CO_2 и H_2O равен соответственно 0,0073; 0,0094 и 0,0131.

На выход флуоресценции K-оболочки влияет многократная ионизация L-оболочек. Величина p_k быстро увеличивается с ростом

числа вакансий в L-оболочке. Например, для неона при изменении числа вакансий от 0 до 6 величина p_k имеет соответственно значения 0,018; 0,019; 0,022; 0,031; 0,054; 0,099; 0,166.

Поглощение рентгеновских лучей. Пучок рентгеновских лучей, проходя тонкий слой вещества dx, ослабляется на величину dI/I, которая пропорциональна толщине этого слоя: $\mathrm{d}I/I = -\mu_l \mathrm{d}x$, где μ – линейный коэффициент ослабления интенсивности излучения. В интегральной форме эта зависимость носит название *закона Бугера–Ламберта–Бэра*:

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \qquad (10.161)$$

где I_0 – первоначальное число фотонов; I – число фотонов после прохождения слоя толщиной x; коэффициент μ характеризует ослабление рентгеновских лучей на единице длины. Для расчетов чаще используется величина массового коэффициента ослабления $\mu_m = \mu/\rho$, который характеризует уменьшение числа фотонов единицей массы вещества.

Ослабление пучка фотонов обусловлено двумя процессами: рассеянием и поглощением, при котором фотон захватывается внутренней оболочкой атома. Таким образом, $\mu = \tau + \sigma$, где σ – коэффициент рассеяния; τ – коэффициент поглощения, состоящий из суммы частичных коэффициентов поглощения для каждого уровня

Зависимость сечения поглощения от длины волны (рис. 10.122) – это кусочно-непрерывная функция, имеющая разрывы первого рода. При практических расчетах ее аппроксимируют зависимостью $\tau(\lambda) = cZ^m\lambda^n$, $m \approx 4$, $n \approx 3$. Значения c, m и n для каждого элемента постоянны только между скачками поглощения.

Сечение рассеяния представляет собой сумму двух компонентов $\sigma = \sigma_к + \sigma_{нк}$, где $\sigma_к$ и $\sigma_{нк}$ – соответственно коэффициенты когерентного и некогерентного рассеяния.

Когерентное рассеяние обусловлено упругим взаимодействием фотона со связанными электронами оболочек атомов. При таком столкновении изменяется только направление движения фотона, а его энергия и, следовательно, длина волны не изменяются. При некогерентном (комптоновском) рассеянии часть энергии фотона передается одному из слабосвязанных орбитальных электронов, что приводит к увеличению длины волны рассеянного излучения.

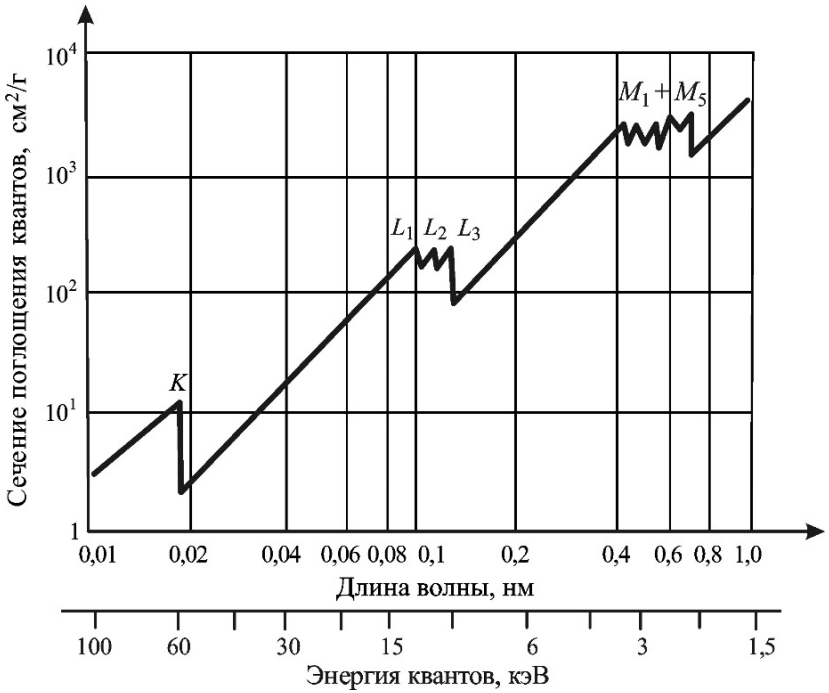


Рис. 10.122. Зависимость сечения поглощения τ от энергии (длины волны) квантов для вольфрама

Связь между энергией первичного и рассеянного под углом θ излучения (E_0 и E') выражается формулой

$$E'(E_0, \theta) = \frac{E_0}{1 + E_0(1 - \cos\theta)/m_e c^2}, \qquad (10.162)$$

где $m_e c^2 = 511$ кэВ (m_e – масса покоя электрона).

Коэффициенты рассеяния представляют собой интегральные величины. Атомные коэффициенты рассеяния рассчитываются по формулам

$$\sigma_{ka} = \int F^2 \mathrm{d}\sigma_e^T , \qquad (10.163)$$

$$\sigma_{nka} = \int ZS \mathrm{d}\sigma_e^{KN} , \qquad (10.164)$$

где $d\sigma_e^T$ – дифференциальное сечение упругого рассеяния на одном электроне *по Томсону*; $d\sigma_e^{KN}$ – дифференциальное сечение неупругого рассеяния на одном электроне *по Кляйну–Нишине*.

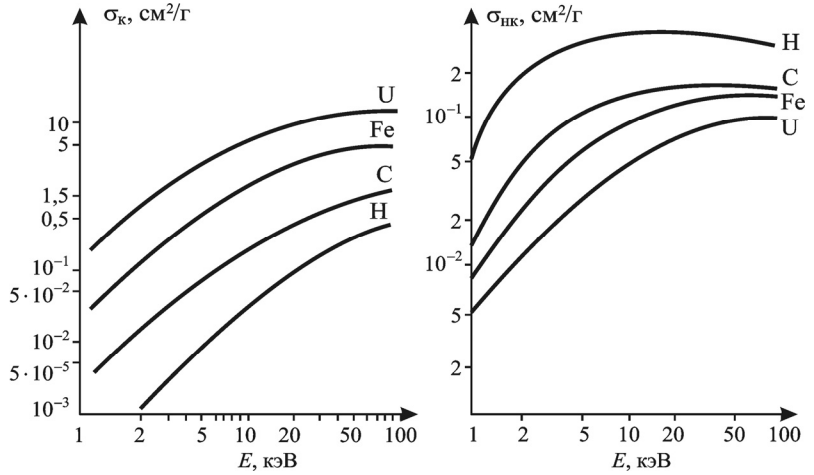
Форм-фактор F и функция некогерентного рассеяния S рассчитываются с использованием модели атома *по Хартри–Фоку*. Величины F и S вводятся для учета строения многоэлектронных атомов. Для практических расчетов используются таблицы σ^T и σ^{KN}. Для приближенных оценок атомных дифференциальных коэффициентов рассеяния используют приближенные формулы:

$$\frac{d\sigma_{ка}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_e^T}{d\Omega}\left[Z(e^{-g} + 0{,}12)\right]^2, \qquad (10.165)$$

$$\frac{d\sigma_{нка}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_e^{KN}}{d\Omega} Z(1 - e^{-5\nu}), \qquad (10.166)$$

где $g = 5{,}9\, Z^{-1/3}\lambda^{-1} \sin\theta/2$; $\nu = 2{,}21\, Z^{-2/3}\lambda^{-1} \sin\theta/2$.

Типичные зависимости $\sigma_к$ и $\sigma_{нк}$ представлены на рис. 10.123. Как следует из рис. 10.123, $\sigma_к$ монтонно растет с ростом Z и E. Зависимость $\sigma_{нк}$ от Z и E носит более сложный характер.



а *б*

Рис. 10.123. Массовые коэффициенты когерентного рассеяния $\sigma_к$(*а*) и некогерентного рассеяния $\sigma_{нк}$ (*б*) от энергии для водорода, углерода, железа и урана

Наибольшие значения $\sigma_{нк}$ имеют для водорода, характеризующегося максимальным количеством электронов на единицу массы. Для других элементов в целом имеет место рост $\sigma_{нк}$ с уменьшением Z и ростом E. Максимальные значения $\sigma_{нк}$, составляющие 0,1–0,3 см^2/г, наблюдаются для элементов первой половины таблицы Д.И. Менделеева при энергиях от 10 кэВ и более.

Как когерентное, так и некогерентное рассеяние анизотропно. При больших энергиях максимум рассеянного излучения совпадает с направлением падающего пучка, слабо выраженный минимум имеет место под углом 90° к направлению падения первичного излучения.

Интенсивность рентгеновской флуоресценции. Первичное излучение – моноэнергетическое. Вторичные рентгеновские спектры (спектры рентгеновской флуоресценции) обычно возбуждаются при облучении вещества пучком рентгеновского или γ-излучения. Для случая облучения моноэнергетическим рентгеновским излучением с интенсивностью $I_{0\lambda}$ под углом φ (рис. 10.124) с длиной электромагнитной волны λ интенсивность первичного излучения на глубине x в слое dx равна:

$$I_\lambda(x) = I_{0\lambda}\exp\left(-\mu_\lambda \rho x / \sin\varphi\right), \qquad (10.167)$$

где μ_λ– массовый коэффициент поглощения первичного излучения материалом образца.

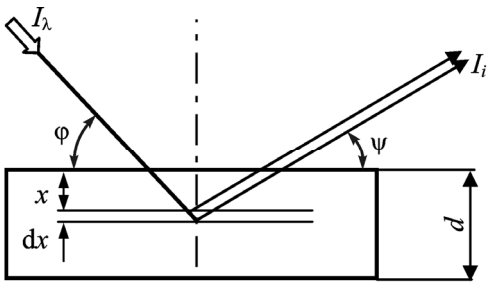


Рис. 10.124. Схема рассеяния первичного излучения I_λ и выхода флуоресцентного излучения I_i от атомов i-элемента из слоя dx, расположенного на глубине x

Интенсивность флуоресцентного излучения от возбужденных атомов в слое dx записывают как $dI_i = P_{ji} P_i \, dn_{ji}$. Здесь P_{ji} – вероятность возбуждения атомов i-элемента, P_i – статистический вес ана-

литической линии элемента i, $\mathrm{d}n_{ji}$ – число фотоионизаций j-уровня атомов элемента i на пути $\mathrm{d}x/\sin\varphi$. Выражение для $\mathrm{d}n_{ji}$ равно произведению сечения фотоионизации Q_{qi} на число атомов элемента i в ионизированном объеме:

$$dn_{ji} = C_i Q_i I_\lambda(x)\rho \frac{N \cdot dx}{A_i \cdot \sin\varphi}, \qquad (10.168)$$

где C_i и A_i – концентрация и атомная масса элемента i, соответственно; N – число атомов в ионизованном объеме слоя толщиной $\mathrm{d}x$.

Выражение для интенсивности флуоресцентного излучения имеет вид:

$$I_i = k_i C_i I_\lambda \mu_{\lambda i} \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu_\lambda}{\sin\varphi} + \frac{\mu_i}{\sin\psi}\right)\cdot \rho d\right]}{\frac{\mu_\lambda}{\sin\varphi} + \frac{\mu_i}{\sin\psi}}, \qquad (10.169)$$

где $k_i = \rho_I P_{ji}/\sin\varphi$, μ_i – массовый коэффициент поглощения аналитической линии материала образца.

Для бесконечно толстого образца ($\rho d \to \infty$) интенсивность флуоресцентного излучения равна:

$$I_{\lambda i} = k_i C_i \frac{I_\lambda \mu_{\lambda i}}{\frac{\mu_\lambda}{\sin\varphi} + \frac{\mu_i}{\sin\psi}}. \qquad (10.170)$$

Согласно выражения (10.170) интенсивность флуоресцентного излучения от «толстого» образца линейно зависит от концентрации примеси в матрице и геометрии измерения (углов φ и ψ).

Первичное излучение немоноэнергетическое. При возбуждении рентгеновских лучей пучком ускоренных электронов, кроме характеристического спектра, возникает непрерывный (тормозной) спектр рентгеновского излучения. Этот процесс связан с неупругими столкновениями электронов с атомами и переходами налетающих электронов из одного энергетического состояния в другое. Разница в энергии начального и конечного состояний излучается в

виде рентгеновского кванта. Поскольку энергетические уровни электронов не квантованы, то фотоны могут иметь энергию в широком диапазоне, начиная с энергии, равной начальной энергии электронов. Эта энергия и определяет коротковолновую границу непрерывного спектра $\lambda_0 = 1{,}235\ (U_{\text{уск}})^{-1}$, где $U_{\text{уск}}$ – ускоряющее напряжение измеряется в кВ, а λ_0 – в нм. Согласно теории Крамерса сечение возбуждения тормозного излучения (непрерывного спектра) движущимся электроном пропорционально Z^2 и обратно пропорционально их энергии E, т.е.

$$\sigma_{\text{т}} = \text{const} \cdot Z^2 \cdot E^{-1}, \tag{10.171}$$

где

$$\text{const} = \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{e^2}{M_0 c^2}. \tag{10.172}$$

Интенсивность тормозного излучения, возбуждаемого на dx равна:

$$\mathrm{d}I = \frac{N_A^* \sigma_{\text{T}} \cdot \mathrm{d}(\rho x)}{A}, \tag{10.173}$$

где N_A^* – число возбуждаемых уровней элемента с атомной массой.

Интегрирование по длине пути пробега электронов дает общую интенсивность генерируемых фотонов $I = \text{const} \cdot Z\ (E_{h0} - E_h)$ или с учетом соотношений $E_h = \text{hc}/\lambda$ и $I = (\lambda^2/\text{hc})I_\lambda$:

$$I_\lambda = \frac{13{,}65 \cdot 10^{-6}}{4\pi \cdot L} \cdot Z \cdot \left(\frac{1}{\lambda_0 \lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right), \tag{10.174}$$

где $L = \ln(1166\, E_0/2J)$; J – средний потенциал возбуждения, $J = 13{,}5 \cdot Z$, эВ.

Из формулы 10.174 следует, что интнесивность излучения I_λ изменяется пропорционально атомному номеру материала образца и имеет максимум в области длин волн $2\,\lambda_0$.

На рис. 10.125 представлены типичные спектральные распределения интенсивности тормозного излучения при торможении электронов в образцах из Cr и W, которые иллюстрируют наличие максимума зависимости I_λ при $\lambda(I_{\lambda\,\max}) \approx 2\lambda_0$ и уменьшение длины волны излучения с увеличением атомного номера $Z_{\text{W}} > Z_{\text{Cr}}$ материала, в котором тормозятся электроны.

На практике спектр излучения трубки представляет собой смесь тормозного и характеристического излучений.

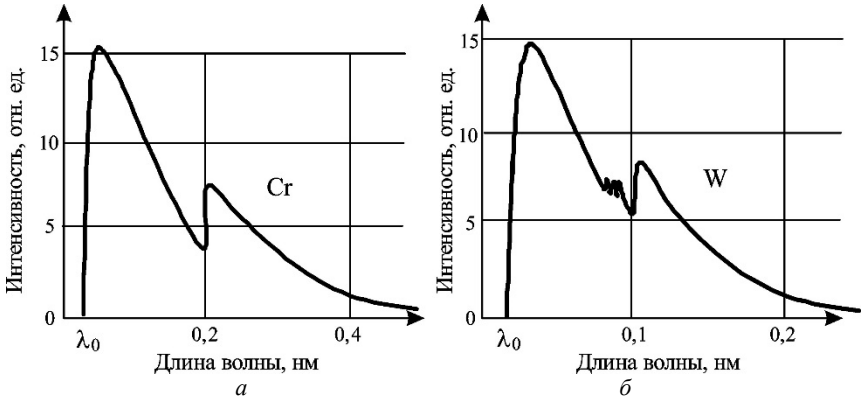


Рис. 10.125. Спектральное распределение интенсивности тормозного излучения при торможении электронов в Cr (*а*) и в W (*б*)

10.8.2. Конструкция рентгеновских спектрометров

Типичная блок-схема кристалл-дифракционного рентгеновского спектрометра приведена на рис. 10.126. Рентгеновская трубка *1* возбуждает характеристическое рентгеновское излучение элементов пробы *4*. Вторичное излучение от пробы через коллиматор *5* попадает на кристалл-анализатор *6* с постоянной решетки *d* под углом θ, обеспечивающим выполнение условия дифракционного отражения Брэгга для выделяемой спектральной линии с длиной волны λ. Дифрагированное от кристалла излучение попадает в детектор (см. п. 9.3.3), преобразующий кванты рентгеновского излучения в электрические импульсы, амплитуда которых пропорциональна энергии квантов.

После предварительного усиления в ПУ *9* и амплитудной селекции в спектрометрическом усилителе *10*, позволяющей исключить компоненты фона, обусловленные высшими порядками дифракции и рассеянием постороннего излучения на деталях аппаратуры, импульсы поступают в накопительное устройство *11*, регистрирующее их количество за время экспозиции и соответствующее положению кристалл-анализатора. Количество зарегистрированных им-

пульсов выводится через блок вывода информации *12* на цифровое табло, цифропечать или передается в ЭВМ для последующей обработки и расчета содержаний концентрации атомов.

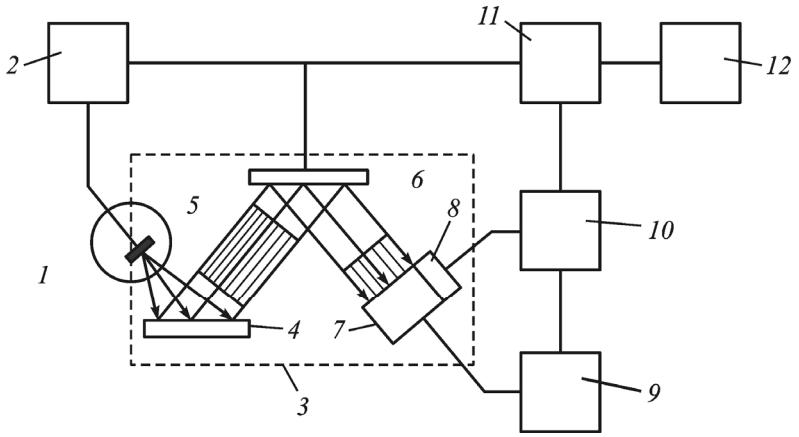


Рис. 10.126. Схема дифракционного рентгеновского спектрометра:
1 – источник рентгеновского излучения; *2* – источник высокого напряжения; *3* – корпус спектрометра; *4* – образец; *5* – коллиматор; *6* – кристалл-анализатор; *7* – детектор излучения; *8* – преобразователь энергии квантов в электрический сигнал; *9* – предварительный усилитель электрического сигнала; *10* – спектрометрический усилитель с амплитудной селекцией; *11* – накопитель импульсов и регистратор положения кристалл-анализатора; *12* – блок вывода информации

В состав спектрометра входят также вспомогательные устройства, предназначенные для ввода образца в спектрометр и вывода из него, вакуумирования рабочего объема и др.

В настоящее время широко распространены два основных типа кристалл-дифракционных рентгеновских спектрометров – сканирующие рентгеновские спектрометры (СРС) и многоканальные рентгеновские спектрометры (МРС).

Приборы первого типа обычно имеют один спектрометрический канал, последовательно перестраиваемый в процессе анализа на различные аналитические линии. Другой типовой режим работы СРС, используемый при качественном и полуколичественном анализе неизвестных проб – непрерывное или дискретное сканирование по спектру.

Приборы второго типа имеют несколько спектрометрических каналов, каждый из которых настроен на определенную аналитическую линию.

В качестве примера на рис. 10.127 представлена рентгенооптическая схема и блок-схема регистрации СРС СПАРК-I. Трубка *2* питается от высоковольтного блока *1*. Первичное рентгеновское излучение попадает на анализируемый образец *3*. Флуоресцентное (вторичное) излучение элементов анализируемого образца проходит через входную щель *4* и попадает на фокусирующий кристалл-монохроматор *5* из LiF, изогнутый по схеме Иогансона (см. п. 9.3.3). Дифракционные отображения от кристалла-монохроматора фокусируются на приемной щели и регистрируются пропорциональным детектором *6*.

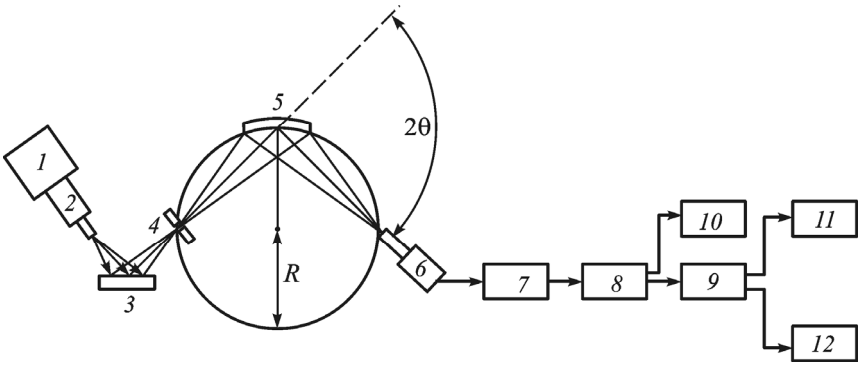


Рис. 10.127. Схема спектрометра СПАРК-1:
1 – высоковольтный блок; *2* – рентгеновская трубка; *3* – анализируемый образец; *4* – входная щель спектрометра; *5* – кристалл-монохроматор; *6* – пропорциональный детектор; *7* – усилитель амплитуды; *8* – амплитудный дискриминатор; *9* – пересчетное устройство; *10* – интенсиметр; *11* – электронное табло; *12* – автоматический потенциометр

Для регистрации всего спектрального интервала осуществляется сканирование по углу дифракции θ с помощью механизма вращения счетчика с ручным и автоматическим приводом от двигателя. Возникающие на выходе детектора импульсы тока после усилителя *7* поступают в амплитудный дискриминатор *8* и далее на пересчетное устройство *9* или на интенсиметр *10*. С пересчетного устройства *9* информация выводится на цифровое электронное табло *11*

или параллельно регистрируется на автоматическом потенциометре *12*.

Кроме кристалл-дифракционных рентгеновских спектрометров на практике широкое распространение получили бездифракционные приборы. В этих спектрометрах отсутствуют кристалл-дифракционные диспергирующие элементы (кристаллы-анализаторы). Спектральная избирательность приборов обеспечивается либо детекторами с высоким энергетическим разрешением, либо с помощью фильтров, излучателей или других вспомогательных устройств.

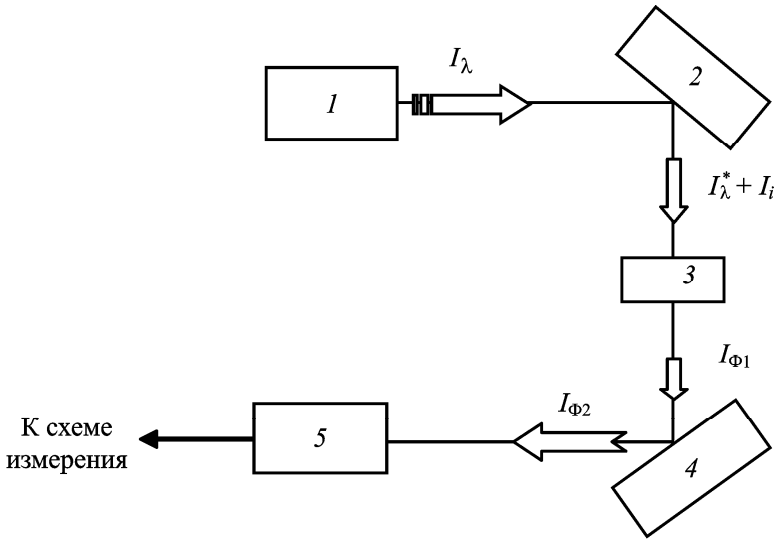


Рис. 10.128. Принципиальная схема канала многоканального бездисперсионного рентгеновского спектрометра:
1 – источник рентгеновского излучения; *2* – изучаемый образец; *3* – фильтр-1; *4* – фильтр-рассеиватель-2; *5* – детектор излучения

Современный *бездисперсионный* рентгеновский анализатор позволяет проводить количественный рентгеноспектральный анализ одновременно на нескольких (от 4–6 до 24 и более) заранее выбранных химических элементах в известной матрице в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 100 ат. %. Каждый из каналов работает следующим образом (рис. 10.128).

Первичное излучение I_λ от рентгеновской трубки *1* попадает на изучаемый образец *2*. Возникающее вторичное излучение от образца I_i и рассеянное первичное I_λ^* проходят через первый фильтр *3* ($I_{ф1}$), где выполняется условие $I(\lambda) \to 0$ при $\lambda < \lambda_{ф1}$ и $\lambda_i > \lambda_{ф1}$. На втором фильтре-рассеивателе *4* излучение $I_{ф1}$ рассеивается и попадает на детектор *5*. Материал фильтра-*4* подобран таким образом, что $\lambda_i < \lambda_{ф2}$, и излучение от определяемого элемента I^*_i возбуждает вторичное излучение рассеивателя, тем самым создавая поток рентгеновских квантов $I_{ф2}$ на детекторе.

Большинство современных бездисперсионных анализаторов оснащается эффективными источниками рентгеновского излучения с круговой симметрией (кольцевые источники), что позволяет значительно увеличить число каналов спектрометра и повысить стабильность энергетического спектра первичного излучения.

Рентгеноспектральный микроанализ (РМА). В связи с задачами создания новых материалов, развитием микро- и нанотехнологий существует потребность в определении элементного состава в объемах порядка или меньше одного микрометра. Поэтому в последние годы наблюдается интенсивное развитие методов и аппаратурного обеспечения для проведения подобных локальных измерений, в частности, методом рентгеноспектрального микроанализа (РМА).

Рассмотрим общие характеристики метода РМА.

Так как характеристическое рентгеновское излучение может генерироваться в процессе торможения электронов, то современные методы РМА в качестве первичного излучения часто используют сфокусированный пучок электронов с энергиями в области 1–30 кэВ.

Поскольку характеристическое излучение генерируется из более глубоких слоев, чем вторичные электроны, то этот метод более информативен относительно объемного состава или заглубленных слоев. При этом требования к вакуумным условиям оказываются менее жесткими, чем в оже-спектроскопии. Измерения методом РМА являются как качественными, так и количественными с порогом регистрации примесей на уровне 0,1–0,01 ат.%. Абсолютная чувствительность лежит в пределах 10^{-12}–10^{-16} г при контроле локальных областей размером менее 1 мкм.

Метод РМА удачно сочетается с методом РЭМ, поскольку его электронный пучок почти полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемых к первичному зондирующему излучению в методе РМА, и позволяет в процессе сканирования электронным зондом поверхности мишени (рис. 10.129) получать изображение объекта в характеристическом рентгеновском излучении для выбранного элемента. Разрешение по глубине определяется, в первую очередь, ускоряющим напряжением и состоянием поверхности, в частности,

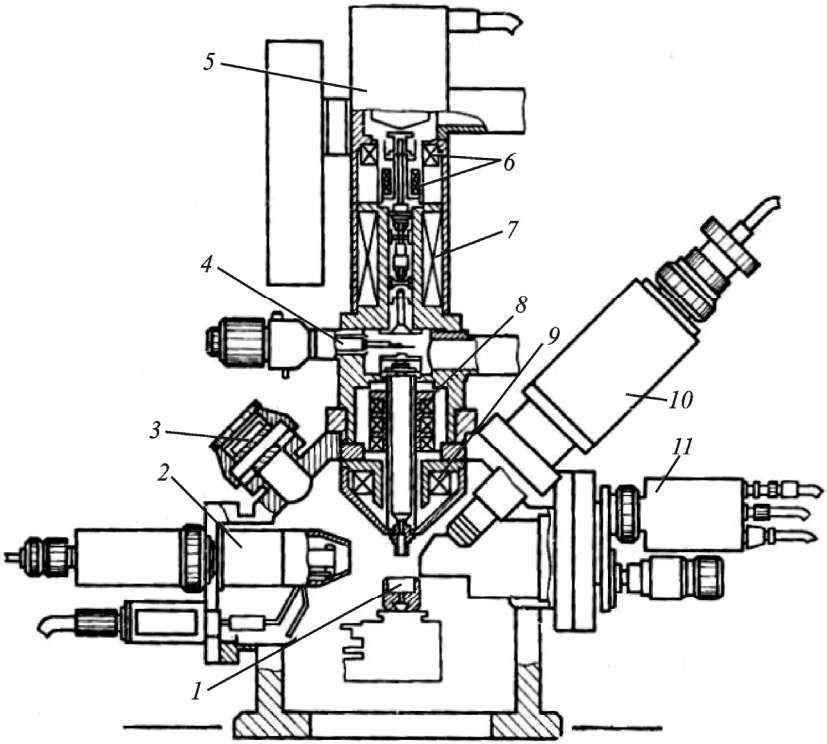


Рис. 10.129. Конструкция комбинированного растрового электронного анализатора: *1* – образец; *2* – детектор вторичных электронов; *3* – оптический микроскоп; *4* – апертурная диафрагма; *5* – электронная пушка; *6* – первая конденсорная линза; *7* – вторая конденсорная линза; *8* – катушки отклоняющей системы; *9* – зондоформирующая линза; *10* – ионная пушка; *11* – система детектирования рентгеновского излучения с использованием полупроводникового детектора

её шероховатостью. При использовании зонда с энергией электронов 30 кэВ разрешение для матрицы со средней величиной Z составляет порядка 1–3 мкм.

При повышенной плотности тока электронного зонда поперечные размеры электронного пучка составляют обычно 0,1–1 мкм. Количественные измерения обычно проводят неподвижным (статическим) зондом диаметром до 1 мкм с использованием внешних стандартов.

Чувствительность метода РМА зависит от силы тока зонда и его размера, выбора аналитической линии, химического состава матрицы, экспозиции, ускоряющего напряжения. Для повышения чувствительности анализ выполняют по наиболее интенсивной линии спектра, хотя это и не всегда возможно вследствие наложения линий характеристического излучения примесных элементов.

Особый интерес представляет метод контроля изделий полупроводниковой техники, где не допускается разрушение объекта. На микроанализаторах исследуют гетеропереходы, локальные участки кристаллов, области *p*-*n*-переходов, химический состав локальных областей и отдельных фаз, что позволяет уточнять фазовые диаграммы состояний и т.д.

В установках РМА дополнительно используются рентгеновские спектрометры для выделения и последующего измерения интенсивности линий. Обычно для идентификации элементов от бериллия до урана требуется регистрация линий в диапазоне длин волн от 0,5 до 1000 нм. Применяя специальные полупроводниковые детекторы и методику измерения длинноволнового спектра, с помощью отражающих фильтров можно идентифицировать элементы, начиная от лития (см. п. 9.3.3).

Спектрометры рентгеновского излучения подразделяются на приборы с дисперсией по длинам волн и с дисперсией по энергии. Дисперсионный метод измерений по длинам волн основан на использовании кристаллов с различными межплоскостными расстояниями. Кристаллическими монохроматорами служат фторид лития, кварц, стеарат свинца и др. В одной из конструкций в процессе анализа возможна смена кристаллов без нарушения вакуума. В качестве диспергирующего элемента применяются также дифракционные вогнутые решетки с числом плотности до 1200 штрихов на миллиметр. Дифракционные углы, ограниченные геометрическими

размерами элементов спектрометра, в зоне генерации излучения лежат в пределах 20–120°.

На рис. 10.130 изображена схема рентгеновского спектрометра рассматриваемого типа. Для выполнения условия фокусировки мишень, кристаллы-монохроматоры и детекторы излучения должны располагаться на одной окружности (круге Роуланда). Зондоформирующая линза в установках с использованием метода РМА отличается значительной асимметрией, что позволяет эффективнее регистрировать излучение. Однако вследствие темновых токов уровень шумов в них высок. Это вызывает необходимость их охлаждения в криостатах с жидким азотом. Схема измерений также усложняется, так как к детектору требуется предусилитель, многоканальный амплитудный анализатор, системы обработки импульсов и учета фона в регистрирующей системе.

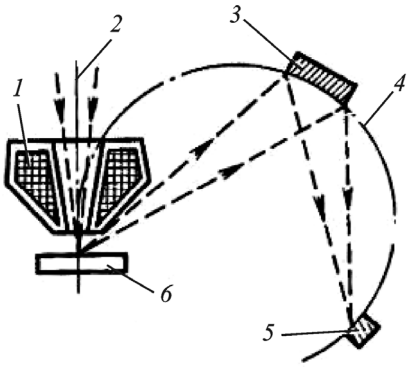


Рис. 10.130. Схема спектрометра рентгеновского излучения с дисперсией по длинам волн:
1 – зондоформирующая линза;
2 – электронный пучок; *3* – кристалл-монохроматор; *4* – круг Роуланда;
5 – детектор; *6* – изучаемый образец

Во втором – энергодисперсионном методе регистрации рентгеновского излучения используют твердотельные детекторы (рис. 10.131), которые регистрируют количество квантов излучения и их энергию. Поэтому если обеспечить счет только квантов с определенной энергией, характеризующей анализируемый элемент, то можно получать количественную информацию, например, о распределении элемента по сканируемой поверхности.

Поскольку чувствительность кремниевых детекторов на 2–3 порядка выше газоразрядных и сцинтилляционных, то энергодисперсионный метод позволяет быстро выполнять анализы всех элементов от магния ($Z = 12$) до урана ($Z = 92$), так как не требуется юстировки на круге Роуланда кристаллов-монохроматоров.

Многие фирмы в настоящее время выпускают аналитические зондовые устройства с комбинацией нескольких методов диагностики веществ. Например, в сканирующем микроскопе смонтированы системы регистрации как вторичных электронов, так и оже-анализа и рентгеновского микроанализа.

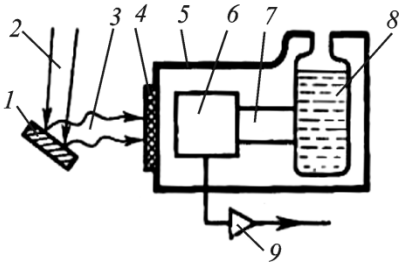


Рис. 10.131. Схемы спектрометров рентгеновского излучения с дисперсией по энергии квантов:
1 – изучаемый образец; *2* – электронный пучок; *3* – рентгеновское излучение от образца; *4* – бериллиевое окно; *5* – корпус спектрометра; *6* – полупроводниковый детектор; *7* – хладопровод; *8* – криостат с жидким азотом; *9* – детектор

10.8.3. Методы калибровки спектрометров

Основная задача калибровки спектрометров состоит в определении концентрации примеси (или примесей) в той или иной матрице с минимальной погрешностью. В РСА часто применяются методы калибровки, основанные на стандартных измерениях группы образцов с известным содержанием примесных элементов – это *метод внешних стандартов*. Поскольку невозможно создать коллекцию образцов с различными содержаниями и сочетаниями примесных элементов, то применяются методы *внутренних стандартов* и *относительных стандартов*.

Метод внешнего стандарта. Пусть интенсивность характеристического излучения I_i от матрицы, содержащей примесные атомы i элемента с концентрацией C_i, представлена как $I_i = k_i C_i F_i$. Если имеются два образца с близкой концентрацией и один из них является стандартным C_{i0}, то определяемую концентрацию C_iнаходят из выражения:

$$C_i = C_{i0} \frac{I_i}{I_{i0}} \cdot \frac{F_{i0}}{F_i}. \qquad (10.175)$$

Если стандартный образец подобран по химическому составу близким к анализируемым пробам, то $F_i \approx F_{i0}$ и $C_i = C_{i0} I_i / I_{i0}$. Таким образом, содержание определяемого элемента можно найти, поль-

зуясь линейной зависимостью. На практике зависимость относительной интенсивности от концентрации строят эмпирически, пользуясь набором образцов, химический состав которых близок к составу анализируемых материалов. Полученный аналитический график описывается квадратичной зависимостью вида

$$C_i = a_0 + a_1\left(\frac{I_i}{I_{i0}}\right) + a_2\left(\frac{I_i}{I_{i0}}\right)^2 \qquad (10.176)$$

или для узких пределов изменения концентраций линейной зависимостью

$$C_i = a_0 + a_1\left(\frac{I_i}{I_{i0}}\right). \qquad (10.177)$$

Коэффициент a_1 определяет наклон аналитического графика $a_1 = \Delta I/\Delta C$ и численно равен тангенсу угла наклона прямой относительно оси абсцисс (рис. 10.132), а коэффициент a_0 связан, прежде всего, с полнотой учета фона и стабильной работой регистрирующей аппаратуры в процессе измерений.

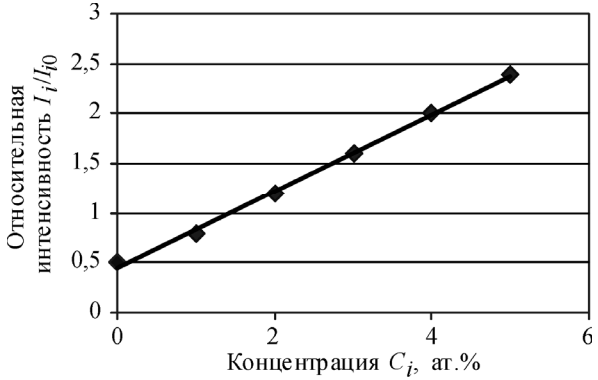


Рис. 10.132. Схема к расчету концентраций по способу внешнего стандарта

Метод внутреннего стандарта. Согласно (10.170), для аналитической линии определяемого элемента $I_i = k_i C_i F_i$.

Введем в пробу некоторый элемент сравнения j, для которого верно $I_j = k_j C_j F_j$. Если элемент сравнения выбран так, что $F_i \approx F_0$, то искомая концентрация определяется как

$$C_i = C_j \frac{I_i}{I_j} \cdot \frac{k_j}{k_i}. \qquad (10.178)$$

Предварительно установив отношение (k_j/k_i) из (10.178), можно найти искомую концентрацию. Выполнение условия (10.177) чаще всего обеспечивают, выбирая в качестве элемента сравнения небольшие количества элемента с атомным номером, близким к атомному номеру определяемого элемента.

Зависимость (10.178) обычно строят эмпирически на приготовленных предварительно калибровочных образцах.

Большим преимуществом способа внутреннего стандарта является его независимость от наличия стандартных образцов. К недостаткам способа следует отнести трудоемкость введения элемента сравнения в каждый анализируемый образец и приблизительное выполнение условия $I_j \approx k_j C_j F_j$.

Основы методов обработки результатов измерений. Основными метрологическими характеристиками методик анализа в аналитической химии принято считать воспроизводимость, правильность, предел обнаружения и диапазон определяемых содержаний.

Воспроизводимость (прецизионность) – это метрологический параметр, характеризующий разброс результатов анализа относительно среднего значения. Воспроизводимость определяется случайными ошибками, обусловленными действием многих неконтролируемых факторов. Численно воспроизводимость характеризуется либо выборочной дисперсией s^2, либо стандартным отклонением s. Дисперсию рассчитывают по формуле

$$s^2 = \frac{\sum_{j=1}^{m} \sum_{i}^{n_j} (C_{ij} - < C_j >)}{\sum_{j=1}^{m} n_j - m}, \qquad (10.179)$$

где m – число проб в группе; n_j – число измерений в j-пробе; C_{ij} – i измерение в j пробе; $<C_j>$ – среднее содержание элемента в j пробе.

Если воспроизводимость определяется по одной пробе, то дисперсию вычисляют как

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(C_i - < C >)}{n-1}, \qquad (10.180)$$

где n – число измерений.

Правильность (точность) характеризует отклонение среднего результата от надежно установленного («истинного») содержания элемента в пробе. Правильность – это качество анализа, отражающее стремление к нулю систематических погрешностей.

Распространены три способа выявления систематических погрешностей:

1. оценка результатов определений элемента в представительном наборе стандартных образцов состава;

2. оценка результатов путем сравнения среднего содержания из n измерений в одном стандартном образце;

3. сравнение с результатами определений, выполненных другими контрольными методами.

Сравнение результатов анализа $<C_1>$ и $<C_2>$, полученных двумя разными методами, проводят, используя статистические критерии Стьюдента, Фишера, Бартлета, Кохрена и др. Критерий Стьюдента широко используется в статистике малых выборок. При равенстве числа измерений n_1и n_2его можно рассчитать по формуле

$$t = \frac{|< C_2 > - < C_1 >|\sqrt{n/2}}{s}, \qquad (10.181)$$

где

$$s^2 = \frac{\sum\left[(C_{1i} - < C_1 >)^2 + (C_{2i} - < C_2 >)^2\right]}{2(n-1)}. \qquad (10.182)$$

Если рассчитанное значение $t_р$ больше табулированного значения $t_{таб}$, то $<C_1>$ и $<C_2>$ значимо различаются между собой, иерезультаты определения имеют систематическую ошибку. При $t_р < t_{таб}$ различия между $<C_1>$ и $<C_2>$ считаются случайными.

При сравнении воспроизводимости двух методов или при сравнении воспроизводимости разработанной методики с воспроизводимостью, регламентируемой допусками, удобно пользоваться F-критерием (критерием Фишера).

Предел обнаружения. Предел обнаружения – это наименьшее содержание определяемого элемента с заданной доверительной вероятностью по заданной методике (рис. 10.133).

Аналитический сигнал всегда регистрируется совместно с некоторыми фоновыми сигналами, не несущими информации о содержании определяемого элемента. При низком значении аналитического сигнала обнаружение присутствия элемента в пробе может привести к ошибкам первого и второго рода. Ошибка первого рода приводит к тому, что аналитический сигнал принимается за фоновый, а при ошибке второго рода фоновый сигнал принимается за аналитический. При увеличении содержания элемента и, следовательно, росте аналитического сигнала, величина ошибок обычно снижается.

Рис. 10.133. Типичные значения пределов обнаружения различных элементов, измеренные энергодисперсионными рентгеновскими спектрометрами

Согласно статистической интерпретации, за предел обнаружения элемента $C_{пр}$ принимается такое содержание элемента в пробе, при котором среднее значение разности между аналитическим сигналом I и фоновым сигналом $I_ф$ в k раз превышает стандартное отклонение $\sigma_ф$ фонового сигнала $I - I_ф = k\sigma_ф$. Значение коэффициента k определяется выбранной статистической уверенностью (доверительной вероятностью). При $k = 3$, которое чаще всего используется на практике, статистическая уверенность правильного обнаружения равна 50 %, а ложного – 0,14 %. Из приведенного примера видно, что значение $k = 3$ не обеспечивает достаточной надежности

правильного обнаружения, хотя и надежно гарантирует от ложного определения. При $k = 6$ статистическая уверенность правильного обнаружения составляет 99,8 %, а ложного обнаружения – 0,1 %. Вблизи предела обнаружения обычно аналитический сигнал зависит линейно от концентрации определяемого элемента в матрице:

$$I = I_{\text{ф}} + \alpha C, \tag{10.183}$$

где $\alpha = \Delta I/\Delta C$ – коэффициент чувствительности.

Таким образом, для расчета предела обнаружения необходимо знать коэффициент чувствительности при $C \approx C_{\text{пр}}$ и ошибку определения фонового сигнала $\sigma_{\text{ф}}$. Величину $\sigma_{\text{ф}}$ определяют как статистическую ошибку измерения числа импульсов фонового сигнала $\sigma_{\text{ф}} = (N_{\text{ф}})^{0,5}$.

Более точно ошибку $\sigma_{\text{ф}}$ рассчитывают по разбросу в измерениях величины I_{Φ}, обусловленному нестабильной работой аппаратуры:

$$\sigma_{\text{ф}} = \sqrt{\sum \frac{(I_{\text{ф}i} - < I_{\text{ф}} >)^2}{n-1}} \,. \tag{10.184}$$

При этом число измерений должно быть не менее 20.

Большие трудности в определении пороговых концентраций $C_{\text{пр}}$ возникают в случае наложения на слабую аналитическую линию I_i интенсивных линий рентгеновского спектра $I_{\text{фх}}$. В этом случае $C_{\text{пр}}$ определяют, как:

$$C_{\text{пр}} = \frac{k \cdot s_r \cdot C_i}{f_i \; I_i} \cdot \frac{\text{d}I_{\text{фх}}}{\text{d}E} \cdot \Delta E \,, \tag{10.185}$$

где s_r – относительное стандартное отклонение, f_i – светосила спектрометра, $\text{d}I_{\text{ф}}/\text{d}E$ – плотность потока фонового излучения, ΔE – ширина аналитической линии определяемого элемента (рис. 10.134).

В табл. 10.6 представлены энергия и длины волн основных переходов химических элементов, используемых в методе РСА для определения наличия в матрице примесных химических элементов и их количества.

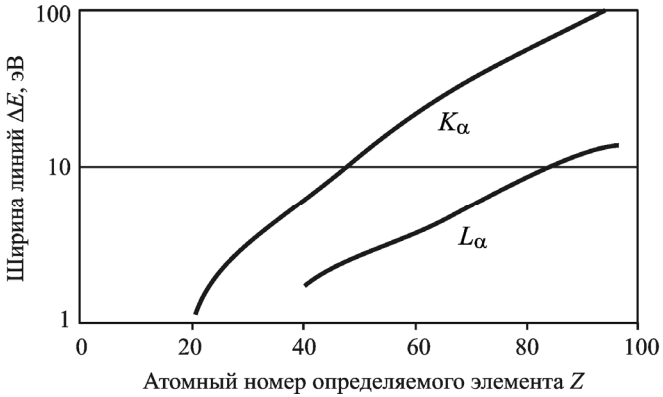


Рис. 10.134. Зависимость ширины аналитической линии от атомного номера элемента Z для переходов K_α и L_α

Таблица 10.6

Энергия и длины волн основных переходов ряда элементов

Элемент	$E(K_\alpha)$, кэВ	$K_{\alpha 2}$, Å, сильная линия	$K_{\alpha 1}$, Å, очень сильная линия	$K_{\beta 1}$, Å, слабая линия	K-край, Å	$L_{\alpha 1}$-край, Å	$L_{Ш}$-край, Å
1 H							
2 He							
3 Li	0,05	228			226,5		
4 Be	0,11	114			111,0		
5 B	0,18	67,6					
6 C	0,28	44,7			43,68		
7 N	0,39	31,6			30,99		
8 O	0,52	23,62			23,32		
9 F	0,68	18,32					
10 Ne	0,85	14,610		14452	14,3018		
11 Na	1,04	11,9101		11,575	11,569		405
12 Mg	1,25	9,8900		9,521	9,5122		250,7
13 Al	1,49	8,34173	8,33934	7,960	7,94813		170,4
14 Si	1,74	7,12791	7,12542	6,753	6,738		123
15 P	2,01	6,160	6,157	5,796	5,784		94
16 S	2,31	5,37496	5,37216	5,0316	5,0185		

Продолжение табл. 10.6

Элемент	$E(K_\alpha)$, кэВ	$K_{\alpha 2}$, Å, сильная линия	$K_{\alpha 1}$, Å, очень сильная линия	$K_{\beta 1}$, Å, слабая линия	K-край, Å	$L_{\alpha 1}$-край, Å	L_{III}-край, Å
17 Cl	2,62	4,7307	4,7278	4,4034	4,3971		
18 A	2,96	4,19474	4,19180	3,8860	3,87090		
19 K	3,31	3,7445	3,7414	3,4539	3,4365		42,1
20 Ca	3,69	3 36166	3,35839	3,0897	3,0703	36,33	35,49
21 Sc	4,09	3,0342	3,0309	2,7796	2,762	31,35	
22 Ti	4,51	2,75216	2,74851	2,51391	2,49734	27,42	27,29
23 V	4,95	2,50738	2,50356	2,28440	2,2691	24,25	
24 Cr	5,41	2,293606	2,28970	2,08487	207020	21,64	20,7
25 Mn	5,90	2,105780	2,101820	1,91021	1 89643	19,45	
26 Fe	6,40	1,939980	9,36042	1,75661	1 74346	17,59	17,525
27 Co	6,93	1,792850	7,88965	1,62079	1 60815	15,972	15,915
28 Ni	7,47	1,661747	1,657910	1,500135	1 48807	14,561	14,525
29 Cu	8,04	1,544390	1,540562	1,392218	1,38059	13,336	13,288
30 Zn	8,63	1,439000	1,435155	1,29525	1,2834	12,254	12,131
31 Ga	9,24	1,34399	1,340083	1,20789	1,1958	11,292	11,100
32 Ge	9,88	1,258011	1,254064	1,12894	1,11658	10,4361	10,187
33 As	10,53	1,17987	1,17588	1,05730	1,0450	9,6709	9,367
34 Se	11,21	1,10882	1,10477	0,99218	0,97974	8,9900	8,646
35 Br	11,91	1,04382	1,03974	0,93279	0,9204	8,3746	7,984
36 Kr	12,63	0,9841	0,9801	0,8785	0,86552	7,817	7,392
37 Rb	13,38	0,92969	0,925553	0,82868	0,81554	7,3183	6,862
38 Sr	14,14	0,87943	0,87526	0,78292	0,76973	6,8628	6,387
39 Y	14,93	0,83305	0,82884	0,74072	0,72766	6,4488	5,962
40 Zr	15,75	0,79015	0,78593	0,70173	0,68883	6,0705	5,579
41 Nb	16,58	0,75044	0,74620	0,66576	0,65298	5,7243	5,230
42 Mo	17,44	0,713590	0,709300	0,632288	0,61978	5,40655	4,913
43 Tc	18,33	0,67932	0,67502	0,60130	0,58906	5,1148	4,630
44 Ru	19,24	0,647408	0,643083	0,572482	0,56051	4,84575	4,369
45 Rh	20,17	0,617630	0,613279	0,545605	0,53395	4,59743	4,1299
46 Pd	21,12	0 589821	0,585448	0,520520	0,5092	4,36767	3,9074
47 Ag	22,11	0,563798	0,5594075	0,497069	0,48589	4,15443	3,6999
48 Cd	23,11	0539422	0,535010	0,475105	0,46407	3,95635	3,5047
49 In	24,14	0 516544	0,512113	0,454545	0,44371	3,77192	3,3237
50 Sn	25,20	0,495053	0,490599	0,435236	0,42467	3,59994	3,1557
51 Sb	26,28	0,474827	0,470354	0,417085	0,40668	3,43941	3,0003
52 Te	27,38	0,455784	0,451295	0,399995	0,38974	3 28920	2,8555
53 I	28,51	0,437829	0,433318	0,383905	0,37381	3,14860	2,7196
54 Xe	29,67	0,42087	0,41634	0,36872	0,3584	3,0166	2,5926

Окончание табл. 10.6

Элемент	$E(K_\alpha)$, кэВ	$K_{\alpha 2}$, Å, сильная линия	$K_{\alpha 1}$, Å, очень сильная линия	$K_{\beta 1}$, Å, слабая линия	K-край, Å	$L_{\alpha 1}$-край, Å	L_{III}-край, Å
55 Cs	30,86	0404835	0,400290	0,354364	0,34451	2,8924	2,4740
56 Ba	32,07	0389668	0,385111	0 340811	0,33104	2,77595	2,3629
57 La	33,31	0 375313	0,370737	0,327983	0 31844	2,66570	2,261
58 Ce	34,57	0,361683	0,357092	0 315816	0,30648	2,5615	2,166
59 Pr	35,87	0,348749	0 344140	0,304261	0,29S18	2,4630	2,0791
60 Nd	37,19	0336472	0,331846	0,293299	0,28453	2,3704	1,9967
61 Pm	38,54	0,324803	0,320160	0,28290	0,27431	2,2822	1,9191
62 Sm	39,92	0,313698	0,309040	0,27301	0,26464	2,1998	1,8457
63 Eu	41,33	0,303118	0,298446	0,263577	0,25553	2,1209	1,7761
64 Gd	42,77	0,293038	0,288353	0 25460	0,24681	2,468	1,7117
65 Tb	44,24	0283423	0,278724	0,24608	0,23841	1,9765	1,6497
66 Dy	45,73	0,274247	0,269533	0,23788	0,23048	1,90881	1,5916
67 Ho	47,26	0,265486	0,260756	0,23012	0,22291	1,8450	1,5368
68 Er	48,83	0,257110	0,252365	0,22266	0,21567	1,78425	1,4835
69 Tm	50,42	0,249095	0,244338	0,21556	0,20880	1 7268	1,4334
70 Yb	52,04	0,241424	0,236655	0,20884	0,20224	1,67189	1,3862
71 Lu	53,70	0,234081	0,229298	0,20231	0,19585	1,61951	1,3405
72 Hf	55,40	0,227024	0,222227	0,19607	0 18982	1,56958	1,2972
73 Ta	57,11	0,220305	0 215497	0,190089	0,18394	1,52197	1 2553
74 W	58,87	0,213828	0,2090100	0,184374	0,17837	1,47639	1,2155
75 Re	60,67	0,207611	0,202781	0,178880	0,17302	1,43200	1,1773
76 0s	62,50	0,201639	0,196794	0,173611	0,16787	1,39121	1,1408
77 Ir	64,36	0,195904	0,191047	0,168542	0,16292	1,35128	1,1058
78 Pt	66,26	0,190381	0,185511	0,163675	0,15818	1,31304	1,0723
79 Au	68,20	0,185075	0,180195	0,1589Я2	0,153593	1,27640	1,04000
80 Hg	70,18	0,179958	0,175068	0,154487	0,14918	1,24120	1,0091
81 Tl	72,19	0,175036	0,170136	0,150142	0,14495	1,20739	0,9793
82 Pb	74,25	0,170294	0,165376	0,145970	0,140880	1,17501	0,95073
83 Bi	76,34	0,165717	0,160789	0,141948	0,13694	1,14386	0,9234
84 Po	78,48	0,16130	0,15636	0,13807		1,11386	
85 At	80,66	0,15705	0,15210	0,13432		1,08500	
86 Rn	82,88	0,15294	0,14798	0,13069		1,05723	
87 Fr	85,14	0,14896	0,14399	0,12719		1,03049	
88 Ra	87,46	0,14512	0,14014	0,12382		1,00473	0,8028
89 Ac	89,81	0,14141	0,136417	0,12055		0,97993	
90 Th	92,22	0,137829	0,132813	0,117396	0,11307	0,95600	0,7607
91 Pa	94,67	0,134343	0,129325	0,114345		0,93284	
92 U	97,18	0,130968	0,125947	0,111394	0,10723	0,910639	0,7223

10.9. Метод вторичной ионной масс-спектрометрии

Метод *вторичной ионной масс-спектрометрии* (ВИМС) основан на измерении характеристик вторичных ионов (энергии и массы), эмитируемых поверхностью изучаемого материала под действием пучка первичных ионов. Первичный положительный или отрицательный ион с атомной массой m_1 при взаимодействии с поверхностью твердого тела (рис. 10.135) может испытать упругое или неупругое рассеяние, перезарядиться, адсорбироваться либо проникнуть вглубь твердого тела. При этом часть атомов, находящихся вблизи поверхности, получает энергию, превышающую энергию межатомной связи в решетке (энергию смещения E_d), и при движении в направлении к поверхности может покинуть ее (если энергия атома выше пороговой E_t), что приводит к эмиссии как нейтральных, так и заряженных атомов (эмиссия вторичных положительных и отрицательных ионов) $m_2^{\pm}$.

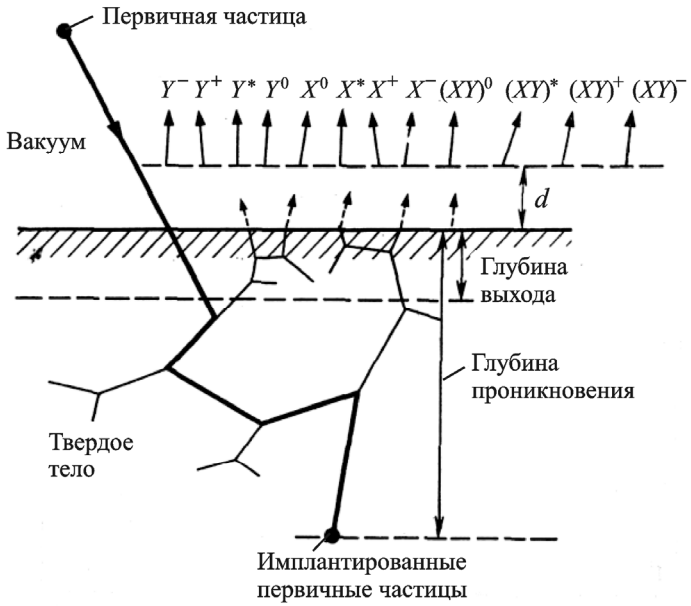


Рис. 10.135. Схема взаимодействия первичного иона с твердым телом и образования вторичных ионов (d – область изменения состояния улетающей частицы)

10.9.1. Физические основы метода

В методе ВИМС основной задачей является определение концентрации заданного элемента C_i в какой-либо матрице по току вторичных ионов I_i. Для этого измеряются следующие основные количественные характеристики:

- атомная масса заряженного вторичного атома (измерение проводится обычно по отношению атомной массы к заряду – m_2/q);
- дифференциальный коэффициент эмиссии вторичных ионов $\gamma_i^{\pm} = K_i^{\pm}/C_i$;
- степень ионизации $\alpha_i^{\pm} = K_i^{\pm}/Y_m$, где Y_m – полный коэффициент распыления изучаемого материала (учитывающий как физические, так и химические процессы, вклад изменения топографии поверхности, радиационных дефектов, роль температуры и условия облучения, например, первичный пучок ионов сканирует по поверхности, измерение проводится в динамическом или статическом режимах);
- относительный коэффициент эмиссии вторичных ионов $K^{\pm}_{\text{отн}} = K_i^{\pm}/K_{\text{эт}}^{\pm}$ (см. табл. 10.7), здесь $K_i^{\pm} = n_i^{\pm}/n_0^{\pm}$ и $K^{\pm}_{\text{эт}} = n^{\pm}_{\text{эт}}/n_0^{\pm}$ ($n_0^{\pm}$ – число ионов первичного пучка, бомбардирующих поверхность, $n_i^{\pm}$ – число ионов, эмитируемых из изучаемого материала за время облучения, $n^{\pm}_{\text{эт}}$ – число ионов, эмитируемых из эталонного образца за время облучения).

В общем случае измеряется ток ионов I_i, который связан с условиями измерений следующим образом:

$$I_i = I_0 C_i Y_m K_i^{\pm} \Omega, \qquad (10.186)$$

где I_0 – ток первичного пучка ионов, C_i – концентрация атомов в матрице, Ω – параметр, учитывающий конкретную геометрическую схему измерений, трансмиссионные параметры анализаторов, эффективность регистрации вторичных ионов.

Величина коэффициента распыления[1] определяется как отношение числа распылившихся (выбитых) атомов к числу частиц, упавших на мишень ($Y_m = N_s/N_0$, N_s – число распылившихся атомов, N_0 – число атомов, упавших на поверхность мишени во время экс-

[1] Физическое материаловедение. – М.: НИЯУ МИФИ, Т.4. П. 13.8.1.

перимента). Иногда удобнее использовать для оценки процесса не величину Y_m, а скорость распыления $\upsilon_s = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t$, которая связана с коэффициентом распыления:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{jY_m}{s}\frac{A}{N_A\rho}, \qquad (10.187)$$

где j – плотность потока бомбардирующих частиц, s – площадь мишени, облучаемая пучком частиц, ρ – удельный вес материала мишени, A – атомный вес материала мишени, N_A – число Авогадро.

Таблица 10.7

Относительные коэффициенты вторичной ионной эмиссии $K^{\pm}_{\text{отн}}$, измеренные при облучении пучком ионов Ar^+ с $E_п$ = 8 кэВ, током $j_п$ = 2,2 мА/см^2, эталонный элемент Fe

Элемент	$K^{\pm}_{\text{отн}}$	Элемент	$K^{\pm}_{\text{отн}}$	Элемент	$K^{\pm}_{\text{отн}}$
Lu	15,6	Tm	1,68	Mo	0,385
Mg	11,4	Ti	1,56	Bi	0,358
Al	9,62	In	1,50	Zr	0,296
Sc	7,75	Co	1,22	Sm	0,275
Tb	7,00	Nb	1,16	Cu	0,262
Er	4,50	Yb	1,05	W	0,187
Nd	4,13	Pr	1,02	Ta	0,187
Ho	2,88	Cr	1,00	Pt	0,112
Y	2,88	Fe	1,00	Ag	0,108
V	2,75	Ni	0,98	Sr	0,094
Gd	2,28	Rh	0,89	Pb	0,086
Hf	2,25	Ru	0,76	Pd	0,042
Be	2,19	Re	0,65	Zn	0,0338
Mn	2,15	La	0,49	Cd	0,0187
Dy	1,88	Ce	0,40	Au	0,0125

В процессе облучения величина коэффициента распыления может изменяться по следующим причинам:

- идет удаление слоя адсорбированных атомов остаточных газов; перемешивание адсорбированного слоя с приповерхностным слоем материала мишени;

- формируется слой с равновесной концентрацией дефектов, может протекать процесс его аморфизации;
- формируется рельеф поверхности, который связан со скоростью распыления, энергией, атомной массой бомбардирующих частиц, массовым составом материала мишени и ее кристаллической структурой.

По этой причине требуется определенная доза облучения, выше которой наступает равновесие в системе «бомбардирующий пучок частиц – приповерхностный слой материала мишени».

В области энергий бомбардирующих ионов $E = 1–2$ кэВ, как показывают эксперименты, основной причиной эмиссии вторичных ионов является электронно-обменный механизм. В качестве параметра, характеризующего вторичную ионную эмиссию, используется обычно степень ионизации – $\alpha^{\pm}$–частицы, уходящей от поверхности, которую оценивают по формуле:

$$\alpha^{\pm} = \frac{g_i}{g_a} \cdot \exp\left[\frac{e}{kT}(\varphi - \varphi_i)\right], \qquad (10.188)$$

где g_i и g_a – статические веса ионного и атомного состояний, φ_i – потенциал ионизации улетающей частицы, φ – потенциал, равный работе выхода – $e\varphi$.

При этом кратность ионизации частицы k может значительно различаться и зависит как от свойств поверхности материала, так и условий облучения (рис. 10.136).

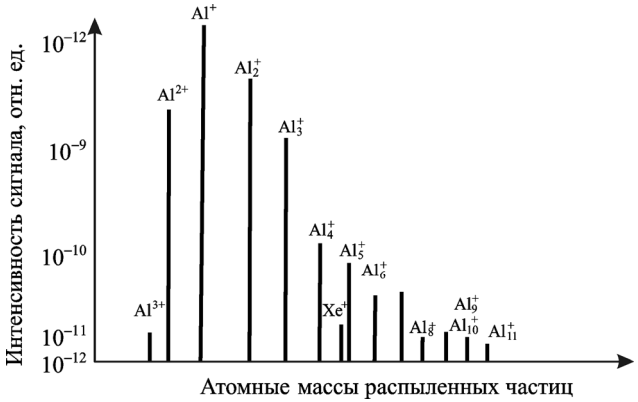
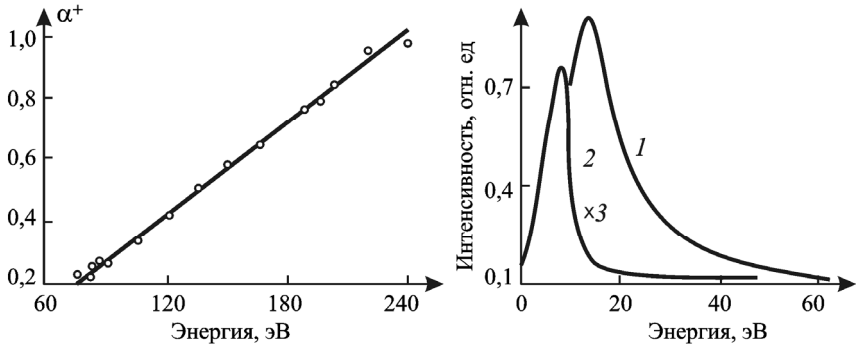


Рис. 10.136. Спектр масс распыленных ионов при облучении поликристаллического алюминия ионами Xe^+ с энергией 12 кэВ

Степень ионизации вторичных ионов $\alpha^{\pm}$, как показывают эксперименты, зависит от энергии первичных (рис. 10.137, *а*) и вторичных (рис. 10.137, *б*) ионов и рассчитывается с помощью эмпирической формулы:

$$\alpha^{\pm}(E_i^{\pm}) = C_1\sqrt{E_i^{\pm}}\left(1 + C_2\sqrt{E_i^{\pm}}\right), \qquad (10.189)$$

где C_1 и C_2 – коэффициенты, $E_i^{\pm}$ – энергия вторичного иона.



а *б*

Рис. 10.137. Зависимость степени ионизации Mo – α^+ от энергии ионов Ar^+ (*а*) и энергетические спектры ионов Cu_2^+ и Cu_3^+, полученные при распылении поликристаллического образца Cu пучком ионов Ar^+ с энергией 10 кэВ (*б*)

Вторичная ионная эмиссия, основанная на регистрации многозарядных ионов и ионизированных молекул (кластеров), широко используется для получения информации не только об элементном составе материалов, но и о свойствах поверхности и физико-химических процессов, протекающих под облучением.

Для количественной оценки в основном используют связь выхода однократно ионизованных вторичных ионов n_i^+ искомого элемента с его концентрацией в матрице C_i. В рамках термодинамической модели вероятность выхода положительно заряженных ионов рассчитывается с помощью уравнения Саха–Эггерта:

$$\frac{n_i^+ n_e}{n_0} = \frac{2g^+(T)}{g_0(T)} \cdot \frac{(2\pi m_e \mathrm{k}T)^{3/2}}{\mathrm{h}^3} \cdot \exp\left(\frac{\varphi_i - \Delta\varphi_i}{\mathrm{k}T}\right), \qquad (10.190)$$

где n_e – выход электронов, $g^+(T)$ и $g_0(T)$ – статические веса ионов, нейтральных атомов, φ_i – энергия ионизации, $\Delta\varphi_i$ – уменьшение энергии ионизации в плазме, T – температура.

В предположении, что ток вторичных ионов I_i^+ пропорционален числу вторичных однократно ионизованных ионов n_i^+ данного элемента в матрице, можно полагать, что он пропорционален и концентрации элемента C_i. Однако предположение $C_i \sim I_i^+$ на практике не выполняется из-за влияния условий облучения (температуры), матричных эффектов, наличия изотопов химического элемента, поэтому используют различные методы калибровок для получения более точного соотношения между регистрируемым током вторичных ионов и концентрацией заданного элемента в различных матрицах.

10.9.2. Аппаратурное обеспечение метода

Приборы для ВИМС содержат, как правило, три основных элемента (рис. 10.138): источник первичных ионов с ионно-оптической системой (см. п. 10.1), вакуумную камеру, масс-спектрометр, состоящий из масс-анализатора, фокусирующих электростатических линз и детектора ионов.

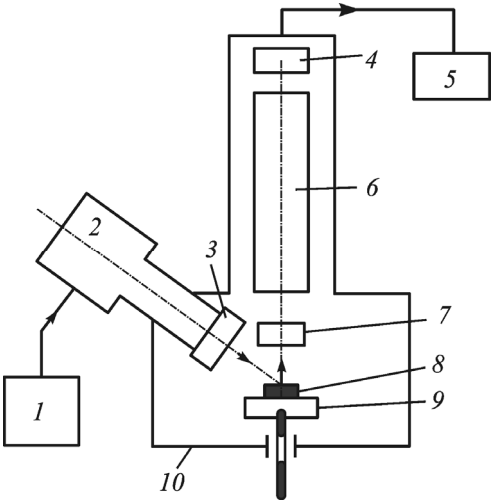


Рис. 10.138. Схема типового прибора для ВИМС:
1 – электропитание ионного источника; *2* – источник ионов; *3* – оптика первичного пучка; *4* – коллектор ионов; *5* – система регистрации; *6* – масс-анализатор; *7* – оптика вторичного пучка; *8* – образец; *9* – манипулятор; *10* – вакуумная камера

По назначению приборы для ВИМС разделяются на три группы: для общего и послойного анализа массивных образцов и тонких

пленок ($p = 10^{-4} – 10^{-8}$ Па); для изучения поверхностных явлений, например, адсорбции, катализа, окисления ($p = 10^{-7} – 10^{-8}$ Па); для локального анализа – *ионный микрозонд* ($p = 10^{-4} – 10^{-6}$ Па).

Приборы, относящиеся к первой группе, наиболее просты и созданы на основе магнитных и квадрупольных масс-спектрометров. В приборе, представленном на рис. 10.139, относящемся ко второй группе, используются интенсивные источники ионов на основе дуоплазматронов и последовательная сепарация вторичных пучков ионов по энергии и атомной массе. Для повышения интенсивности пучка вторичных ионов часто применяются электростатические и магнитные фокусирующие линзы и их систем.

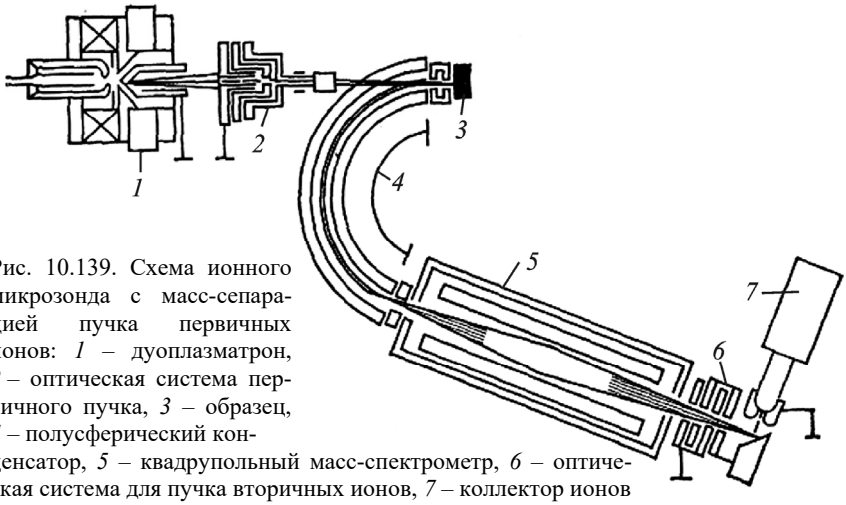


Рис. 10.139. Схема ионного микрозонда с масс-сепарацией пучка первичных ионов: *1* – дуоплазматрон, *2* – оптическая система первичного пучка, *3* – образец, *4* – полусферический конденсатор, *5* – квадрупольный масс-спектрометр, *6* – оптическая система для пучка вторичных ионов, *7* – коллектор ионов

В качестве примера приборов третей группы на рис. 10.140 представлена схема ионного микроскопа – микроанализатора. Первичный пучок ионов направляется на образец под углом 60°. Вторичные ионы, эмитированные из образца, ускоряются и фокусируются эмиссионным объективом, снабженным диафрагмой контраста.

Сформированное ионное изображение можно отклонять в двух взаимно перпендикулярных направлениях с помощью отклоняющей системы *4*, а затем проектировать его с различным увеличением в преобразователь изображения, содержащий анод *7*, электрод фокусирующей линзы *8* и катод *9* с диссекторной диафрагмой.

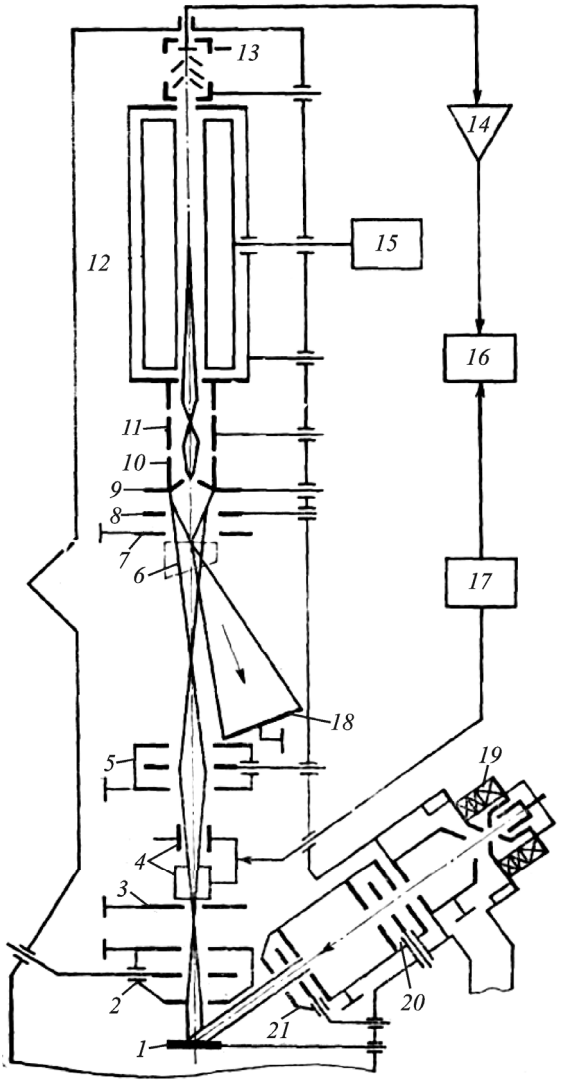


Рис. 10.140. Блок-схема диссекторного ионного микроскопа-микроанализатора: *1* – образец; *2* – эмиссионный объектив; *3* – апертурная диафрагма; *4* – отклоняющая система; *5* – проекционная линза; *6* – магнитная призма; *7* – анод; *8* – электрод линзы; *9* – катод; *10*, *11* – тормозящие линзы; *12* – квадрупольный масс-анализатор; *13* – ВЭУ; *14* – усилитель; *15* – генератор масс-анализатора; *16* – регистрирующее устройство; *17* – генератор развертки; *18* – люминесцентный экран, *19* – дуоплазматрон; *20*, *21* – конденсорные линзы

Ускоренные ионы (в поле преобразователя изображения) выбивают из катода вторичные электроны, создающие электронное изображение, которое после отклонения магнитной призмой *6* наблюдается на люминесцентном экране *18*. За преобразователем изображения по оси диссекторной диафрагмы расположены тормозящие линзы *10* и *11*.

Первая тормозящая линза конструктивно и электрически связана с катодом преобразователя изображения, а вторая – с экраном квадрупольного масс-анализатора и обеспечивает в результате торможения энергию ионов для разделения их по массам в квадрупольном масс-спектрометре. В качестве детектора вторичных ионов применяется вторичный электронный умножитель (ВЭУ) *13*.

При подаче на отклоняющие пластины (см. п. 10.1.5) соответствующих напряжений и настройке масс-спектрометра на определенную массу сигнал с ВЭУ после усиления усилителем подается на регистрирующее устройство – монитор (например, ЭЛТ), синхронизированное с отклоняющей системой. В результате в регистрирующем устройстве получают изображение, характеризующее распределение вторичных ионов определенной массы в поверхностном слое образца.

Большинство приборов для локального анализа имеют пространственное разрешение в плоскости образца $z = 1 – 2$ мкм. Пространственное разрешение ограничено, прежде всего, рассеянием бомбардирующих ионов в образце. Предел пространственного разрешения в плоскости образца соответствует диаметру каскада столкновений, вызываемых налетающим ионом в слое толщиной около 1 нм, из которого эмитируют вторичные ионы. Этот диаметр составляет около 10 нм, что характеризует предельное пространственное разрешение, обусловленное физическими факторами. Пространственное разрешение ограничивается также задаваемой чувствительностью анализа, которая определяет минимальный объем распыленного вещества, требующийся для получения необходимого числа регистрируемых вторичных ионов. Поскольку анализируемая площадь образца пропорциональна квадрату диаметра ионного пучка, то для сохранения того же объема распыленного вещества при уменьшении этого диаметра необходимо соответствующее увеличение толщины слоя Δd, распыляемого в процессе анализа.

Пространственное разрешение ионных масс-спектральных микроскопов ограничивается хроматическими аберрациями ионной оптики, обусловленными большим энергоразбросом вторичных ионов. Минимальный диаметр пучка первичных ионов при расположении образца близко к эмиссионному объективу с малыми фокусным расстоянием и аберрациями достигает 0,1 мкм, если первичный ток составляет 10^{-11} А. В связи с необходимостью получения чистых вакуумных условий откачку приборов для ВИМС проводят обычно с помощью турбомолекулярных и магниторазрядных насосов, титановых сублиматоров, гелиевых криосорбционных насосов. При создании сверхвысоковакуумных приборов необходимо компенсировать натекание рабочего газа, неизбежное при работе источников ионов первичных пучков. Поэтому для поддержания парциальных давлений азота, кислорода и водорода ниже 10^{-8} Па применяют дифференциальные вакуумные системы, содержащие высоковакуумные насосы со скоростями откачки 10–100 $м^3/с$.

10.9.3. Основы обработки результатов измерений

Расшифровка спектров. В общем случае измеряемый массовый спектр $I(m_i)$ включает вторичные ионы разной зарядности, одноатомные (с $q = 1$ или $q > 1$) ионы двух-, трех- и более многоатомных кластеров основного материала; ионы атомов примесей, находящихся как в объеме, так и на поверхности образца; ионы химических соединений, в том числе соединений основного материала с кислородом, азотом, водородом и другими примесями. Следовательно, количество и расположение пиков в масс-спектре и их амплитуда существенно зависят от химического состояния материала в объеме и в поверхностном слое. Поэтому первым этапом анализа с помощью ВИМС является расшифровка масс-спектра, т.е. идентификация пиков, соответствующих одноатомным ионам, ионам кластеров и ионам химических соединений.

Послойный анализ. Целью послойного анализа является определение локальных атомных концентраций C_i химических элементов с высоким разрешением по глубине как функции глубины их «залегания», т.е. определение $C_i = F(z)$.

Таким образом, при послойном анализе определяется распределение концентраций химических элементов по слоям, параллельным верхней поверхности объекта. Следовательно, возможны два способа определения атомного состава в функции толщины (глубины):

- анализ состава распыляемых слоев материала, например, с помощью масс-спектроскопии (ВИМС);
- анализ состава совокупности поверхностей, образующихся после определенных интервалов времени распыления с помощью любых методов диагностики поверхности (ЭОС, РОР).

Информация, которую получают обоими способами экспериментально, представляет из себя интенсивности сигналов, пропорциональные концентрациям химических элементов в зависимости от времени распыления t, т.е. $I_i = f(t)$.

Если предположить, что в течение всего времени распыления условия эксперимента остаются неизменными (плотность тока первичных ионов, средний атомный вес и плотность материала объекта и т.п.) и построить зависимости вида $I_i = f(t)$ для спектральных линий, представляющих интерес, то получим графики «химических профилей».

Для достижения поставленной цели необходимо перейти от выражения $I_i = f(t)$ к выражению $C_i = F(z)$, т.е. найти корректные приемы преобразования I_iк C_i, перейти от соотношений «интенсивность–время» (экспериментально измеренные или «кажущиеся» химические профили) к соотношению «концентрация–глубина» (истинные химические профили). Таким образом, необходимо правильное решение двух задач:

- перевод времени распыления t в толщину z,
- перевод значений интенсивностей I_iв концентрации C_i.

В качестве первого приближения для этих преобразований можно прокалибровать шкалу по толщине с помощью измерения времени травления и определения распыленной толщины и использовать методы количественного анализа по интенсивностям спектральных линий.

Правильность пересчета профиля зависит от того, в какой степени процесс распыления близок к идеальному, т.е. насколько можно пренебречь изменениями скорости распыления из-за изме-

нений химического состава объекта по глубине, а также изменениями химического состава поверхности и распыленных частиц из-за физико-химических явлений, сопутствующих процессу ионного распыния. Такое приближение справедливо далеко не всегда и на обе зависимости $z = F_1(t)$ и $C_i = F_2(I_i)$ сильно влияет процесс ионного распыления. Именно с этим обстоятельством связан ряд трудностей, встречающихся в послойном анализе.

Отклонение процесса эрозии от «идеального» (т.е. «слой за слоем») является также причиной получения некоторого конечного разрешения по глубине (разрешаемой толщине) Δz, отличающегося от толщины ~1–3 атомных слоев.

Рассмотрим подробнее задачу перевода z в t. Очевидно, что для решения этой задачи необходимо знать скорость ионного распыления в каждый момент времени. Справедливость утверждения, что координата z линейно связана с tопределяется тем, в какой степени достигается постоянство скорости распыления по всей анализируемой толщине нормально к поверхности, а также в поперечном направлении – по плоскости объекта.

Толщина слоя z, которая распыляется за время t, составляет:

$$z(t) = \int_0^t \upsilon_z(\tau) d\tau, \qquad (10.191)$$

где

$$\upsilon_z = 1,04 \times 10^{-4} \rho \cdot M_2 \cdot j \cdot < S_m >, \text{ нм/с}. \qquad (10.192)$$

Здесь M_2 – атомная масса; ρ – плотность объекта; j – плотность ионного тока, мкА/см^2; $<Y_m>$ – средний выход распыления при заданной геометрии измерений.

Выход распыления определяется средним количеством атомных частиц, распыленных одним первичным ионом, независимо от их зарядового состояния. Если скорость распыления постоянна, то (10.191) превращается в $z(t) = \upsilon_s t$ (табл. 10.8).

Казалось бы, что в этом случае толщину распыленного материала можно определить по 10.191, 10.192 подстановкой соответствующих численных значений S_m, ρ и M_2 из справочных материалов или измеренных экспериментально. Однако даже для простейшего случая однокомпонентного материала правильное определение удаленной толщины или скорости распыления является достаточно

сложной задачей. При послойном анализе (особенно пленочных систем) почти всегда приходится иметь дело с распылением многокомпонентного материала.

Таблица 10.8

Скорость распыления υ_s (нм/с) чистых металлов при облучении пучком ионов Ar^+ с энергией 10 кэВ и током пучка 1 мА/см^2

Металл	υ_s,	Металл	υ_s	Металл	υ_s
Pd	4,90	Ni	3,35	Zr	2,70
Be	4,75	Fe	3,25	Ti	2 45
Al	4,30	Co	3,20	Ni	2,44
V	3,80	Cr	3,10	Ta	1,70
Cu	3,80	Mo	2,70		

Скорость распыления зависит от параметров ионного пучка, условий распыления и характеристик объекта. Кроме того, скорость распыления зависит от дозы ионной бомбардировки, от структурных превращений под воздействием ионного пучка, от развития микрошероховатостей и т.п. Поэтому в практически важных случаях применения послойного анализа (объекты с загрязнениями, переменный состав по глубине, пористые и рыхлые слои с поперечными неоднородностями) определение скорости распыления с помощью справочных данных можно выполнить лишь достаточно грубо. Перечисленные выше факторы повлекут за собой появление серьезных систематических ошибок в определении скорости распыления.

Наиболее распространенный способ определения υ_z заключается в измерении времени, которое необходимо затратить для распыления пленки материала известной толщины при фиксированных условиях распыления. Используется также измерение глубины «вытравленного» ионным пучком кратера профилометром или интерферометром.

Эти способы, однако, позволяют определять только среднее значение υ_s, а возможные ее изменения по толщине материала оценить достаточно сложно. Для определения dz/dt за короткие интервалы времени необходимо использовать в аналитической камере методы взвешивания, рентгеновской флуоресценции, эллипсометрии, лазерной интерферометрии.

Решение второй задачи – перевод I_i в C_i, казалось бы, возможно с помощью известных приемов. Однако процесс ионного распыления вызывает изменение распределений I_i как по глубине, так и по поверхности (перемешивание в каскадах взаимодействий, ионностимулированная миграция и т.д.). Поэтому решение этой задачи без учета эффектов, свойственных ионному распылению, может дать значительные искажения химических профилей.

Таким образом, возможные неопределенности в значениях υ_s и I_i могут привести к неверному преобразованию времени в толщину и интенсивностей сигналов в атомные концентрации.

Важнейшей характеристикой послойного анализа является разрешение по глубине. Эта характеристика определяет основную систематическую погрешность анализа. Общепринятое определение этой характеристики – степень уширения абсолютно резкой границы раздела двух материалов (ступенчатообрачный скачок концентрации).

Абсолютное разрешение по глубине Δz определяется толщиной слоя, который необходимо распылить, чтобы интенсивность аналитических сигналов изменилась на 16 и 84 % (или наоборот) от их максимального значения (рис. 10.141). Это определение следует из того, что химические профили по форме очень часто с хорошим приближением описываются интегралом Гаусса (функцией ошибок).

Указанный выше интервал изменения интенсивностей регистрируемых сигналов соответствует удвоенному стандартному отклонению σ, т.е. $\Delta z = 2{,}564\ \sigma$. Часто пользуются и другим определением Δz – изменением интенсивностей сигналов от 10 до 90 %, что соответствует $\Delta z = 2{,}564\ \sigma$.

Относительное разрешение по глубине R определяется как отношение абсолютного разрешения Δz к толщине распыленного материала z; последняя определяется значением интенсивности спектральной линии, соответствующей 50 % от ее максимального значения, т.е. $R = \Delta z/z\ 100$ %.

Уширение идеально резкой границы раздела двух материалов математически представляют в виде интегральной свертки истинного химического профиля $C_i(z)$ и некоторой функции $g(z, y)$, искажающей профиль $C_i(z)$ из-за ионного распыления:

$$C_i(z) = \int_{-\infty}^{\infty} C_i(z-y)g(z-y,\, y)dy\,, \qquad (10.193)$$

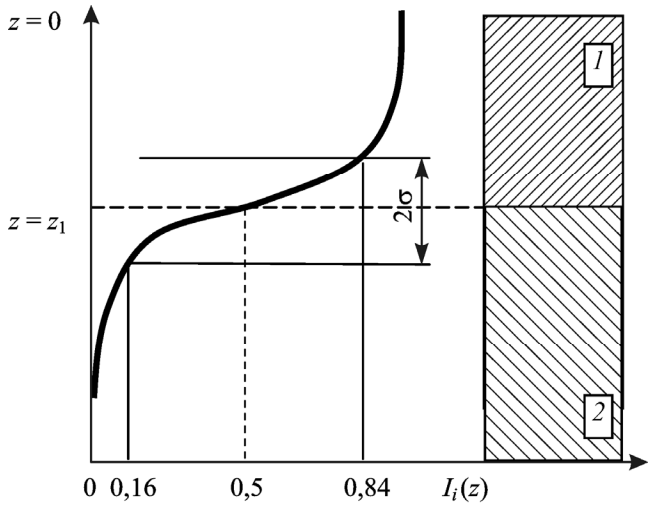


Рис. 10.141. Изменение интенсивности сигнала $I_i(z)$ для идеально ровной границы раздела между материалами i_1 и i_2

Таким образом, основные вопросы, возникающие при послойном анализе, сводятся к следующим:

- как связано время распыления t с распыленной толщиной z и разрешением по глубине Δz;
- как достигнуть минимального значения $\Delta z/z$, т.е. как оптимизировать процесс распыления;
- как учесть изменения $C_i(z)$, связанные с процессом распыления.

С этой целью необходимо использовать масс-спектрометры с высоким разрешением ($m/\Delta m > 1000$), позволяющие разделить соответствующие дублеты и триплеты в масс-спектре.

Расшифровка масс-спектров низкого и среднего разрешения ($m/\Delta m = 100-400$) осложняется линейной суперпозицией масс-спектров отдельных элементов, поскольку $K^{\pm}$ сильно различаются между собой. Кроме того, на характер масс-спектра влияют различия в энергораспределениях вторичных ионов разных типов и

структура материала образца. На основании изотопных отношений в масс-спектре во многих случаях можно надежно идентифицировать соответствующие пики.

При анализе материала, в состав которого входят известные элементы, расшифровку спектра начинают с идентификации пиков, массовые числа которых соответствуют наиболее распространенным изотопам этих элементов. *Правильность* расшифровки для многоизотопных элементов контролируется сравнением отношений амплитуд соответствующих пиков с естественной распространенностью изотопов этих элементов. На втором этапе анализа идентифицируют многозарядные (обычно двухзарядные) ионы основных компонентов. Их массовые числа в масс-спектре (т.е. фактически отношение m/q) в два раза меньше массовых чисел соответствующих однозарядных ионов. Обычно количество двухзарядных ионов на один – три порядка меньше количества однозарядных ионов.

Идентификацию ионов кластеров начинают с поиска двухатомных комбинаций атомов основных компонентов и ведут с учетом равенства вероятностей комбинаций различных изотопов данного элемента. Например, для иона $(Ti_2)^+$ (m/q = 96) естественная распространенность вычисляется как сумма произведений естественных распространенностей пар изотопов ^{46}Ti, ^{50}Ti, ^{47}Ti, ^{49}Ti и ^{46}Ti, ^{48}Ti. Число пиков в масс-спектре соответственно увеличивается и составляет 5 – для Ti^+, 9 – для $(Ti_2)^+$, 13 – для $(Ti_3)^+$ и т.д.

Далее идентифицируются пики масс-спектра, соответствующие типичным для ионов оксидов M_xO_y, гидридов M_xH_y и гидрооксидов $M_x(OH)_y$, а также гибридных молекул W_xN_y. Для расшифровки сложных масс-спектров составляют специальные программы, вводимые в ЭВМ.

Метод ВИМС, в первую очередь, используется как метод химического и изотопного анализа поверхности металлов, полупроводников и изоляторов. Однозначная взаимосвязь между концентрацией анализируемого элемента C_iи амплитудой пиков в масс-спектре выражается через V. Однозначную линейную зависимость между C^* и C_i можно использовать непосредственно для определения анализируемого элемента. Если зависимость C^* от C носит сложный характер, то необходимо строить градуировочные кривые с помощью эталонных образцов сплавов с известной концентрацией

элементов. На основании этой кривой определяют неизвестную концентрацию *i*-го элемента по формуле $C_i = K^* n_f C^*$, где K^* – коэффициент, учитывающий экспериментальные условия.

В зависимости от анализируемого элемента чувствительность метода ВИМС лежит в пределах $10^{-3} - 10^{-7}$ ат.%. Для элементов с наименьшими потенциалами ионизации (K, Na, Li, Ca) чувствительность достигает 10^{-8} ат.%.

Постепенное разрушение поверхности в результате ионной бомбардировки позволяет использовать ВИМС для проведения послойного анализа, т.е. изучения распределения по толщине приповерхностного слоя $C_i(x)$ или в тонких пленках химических элементов и соединений, вводимых в материал с помощью, например, диффузии, напыления или ионного легирования. Послойный анализ осуществляется путем непрерывного измерения амплитуды пиков в масс-спектре, соответствующих анализируемым элементам, при распылении исследуемой поверхности пучком первичных ионов. Так, с высокой точностью анализируют приповерхностные слои и тонкие пленки толщиной, не превышающей несколько микрометров. При большей толщине время измерений сильно увеличивается и превышает 1 ч, а также сказывается эффект кратера (наложение пиков, соответствующих элементов на дне и на стенках кратера). Общая точность послойного анализа характеризуется точностью определения координаты слоя, в котором измеряют концентрацию, т.е. послойным разрешением, а также концентрационной чувствительностью измеряющего прибора. Поскольку вторичные ионы эмитируются из нескольких поверхностных слоев, то физический предел послойного разрешения равен примерно 1 нм.

При определении M_i необходимо учитывать изменения геометрии поверхности и концентрационных профилей (исходных концентрационных распределений по глубине), происходящие при ИБ. Конфигурация образующегося рельефа поверхности зависит от природы и структуры материала. Например, поверхность монокристаллического кремния при бомбардировке ионами Ar^+ с энергией 10 кэВ аморфизируется, а высота шероховатостей поверхности составляет 10 нм. При распылении поликристаллических образцов на поверхности возникают фасетки, обусловленные распылением различно ориентированных кристаллографических граней, или конусы.

Послойное разрешение ограничивается также атомным перемешиванием (первичные ионы при проникновении в образец генерируют радиационные дефекты, что приводит к смещению атомов образца из исходных позиций). Влияние процесса атомного перемешивания тем сильнее, чем выше энергия первичных ионов. В результате появляются искажения («хвосты отдачи») концентрационных профилей. Измерение одного и того же концентрационного профиля при различных энергиях первичных ионов и экстраполяция результатов на нулевую энергию позволяют получить концентрационный профиль без влияния атомного перемешивания. Ограничение послойного разрешения из-за атомного перемешивания примерно пропорционально средней проекции длины пробега первичного иона в решетке образца. Совокупность физических факторов ограничивает послойное разрешение значением 10–20 нм.

Для уменьшения глубины проникновения первичных ионов можно использовать тяжелые первичные ионы или снизить энергию первичных ионов. Но в последнем случае уменьшаются скорость распыления и выход вторичных ионов, что нежелательно из-за понижения чувствительности анализа. При очень низких энергиях первичных ионов ($E_{\text{п}} < 500$ эВ) усиливаются эффекты неравномерного распыления элементов и перемещения атомов на поверхности под влиянием ионного облучения.

При уменьшении угла облучения α первичных ионов с определенными энергиями и массами уменьшается проекция среднего пробега и увеличивается выход распыленных атомов. Если поверхность образца поворачивается относительно падающего по нормали пучка первичных ионов на угол α, то коэффициент распыления увеличивается пропорционально $1/\cos\alpha$ (для $\alpha < 60°$), но при этом плотность тока первичных ионов пропорционально $\cos\alpha$ уменьшается. В результате скорость распыления остается практически постоянной. Однако уменьшение проекции среднего пробега улучшает послойное разрешение. Варьированием углов падения (например, путем вращения образца в собственной плоскости) можно избежать появления конусов или фасеток.

Важнейшей характеристикой ВИМС, выгодно отличающей этот метод от других, является предел обнаружения. Минимальную концентрацию элемента C_i(А) можно оценить по формуле

$$C_{\text{порог}} = \frac{10^8 Y_m m_1 m_2 s_{\text{пл}}}{\delta^3 \rho k^+ \eta_{\text{сп}} c_{\text{из}} \Delta z}, \qquad (10.194)$$

где Y_m – общий коэффициент распыления мишени; m_2 – массовое число мишени; m_H – масса атома водорода ($1{,}66 \cdot 10^{-24}$ г); δ – точность определения, %; $k^{\pm}(\text{A})$ – коэффициент эмиссии вторичных ионов элемента А из данной мишени (определяется экспериментально); $\eta_{\text{сп}}$ – приборное пропускание; $c_{\text{из}}$ – распространенность изотопа элемента A, линия которого измеряется; Δz – толщина распыленного слоя мишени; $s_{\text{пл}}$ – площадь, с которой осуществляется сбор ионов.

Предел обнаружения некоторых примесей понижают путем измерения интенсивности эмиссии кластерных ионов. При этом тип кластера зависит от комбинации элементов матрицы и примеси. Кроме того, использование в ВИМС отрицательных ионов с бомбардировкой ионами Cs^+ дает возможность увеличить число элементов, надежно определяемых с низким пределом обнаружения, причем наиболее эффективно это проявляется в случае определения As, Si, Sb, Te, Pt.

Для понижения предела обнаружения представляет интерес применение адсорбированных слоев кислорода (табл. 10.9), что позволяет увеличить выход вторичных ионов в $10–10^3$ раз. Однако для получения стабильных результатов необходимо точно контролировать и поддерживать толщину адсорбированного слоя кислорода, что довольно затруднительно.

В измерениях методом ВИМС важное значение имеет взаимосвязь между параметрами пучка первичных ионов, скоростью распыления поверхности и порогом чувствительности. Из-за отсутствия информации о такой взаимосвязи часто возникают искаженные представления о возможностях метода. Соотношения между током первичных ионов, диаметром и плотностью пучка, скоростью распыления поверхности и порогом чувствительности при типичных условиях иллюстрируются графиком, представленным на рис. 10.142.

Таблица 10.9

Коэффициенты эмиссии вторичных ионов поверхностей металлов k^+ – чистых и k_0^+ – покрытых кислородом

Химический элемент	k^+	k_o^+	Химический элемент	k^+	k_o^+
Mg	0,01	0,90	Си	0,003	0,07
A1	0,007	0,70	Ge	0,0044	0,02
Si	0,0084	0,58	Sr	0,0002	0,16
Ti	0,0013	0,40	Nb	0,0006	0,05
V	0,001	0,30	Mo	0,00065	0,40
Сг	0,0012	1,2	Ba	0,0002	0,03
Mn	0,0006	0,30	Ta	0,00007	0,02
Fe	0,0015	0,35	W	0,00009	0,035
Ni	0,0006	0,045	U	0,00073	0,03

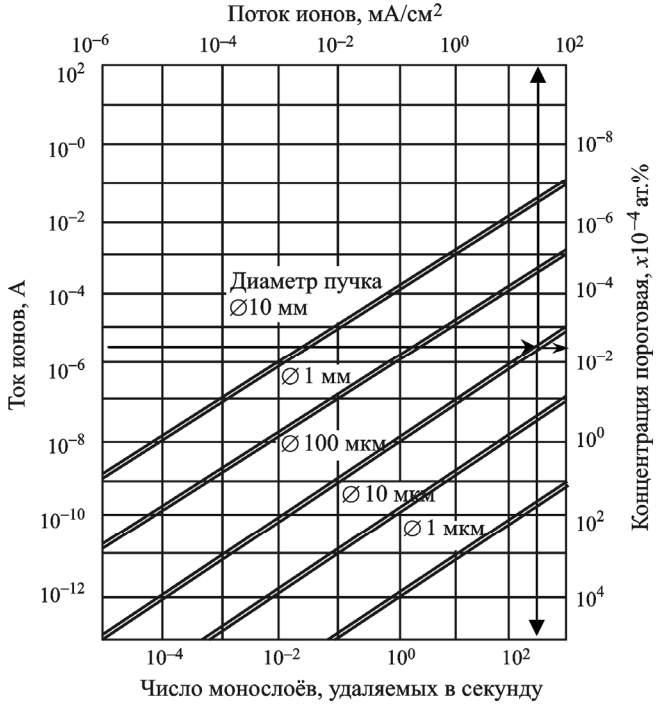


Рис. 10.142. Номограмма параметров ВИМС в зависимости от диаметра и тока пучка первичных ионов

Скорость удаления (число монослоев в секунду) атомов мишени при заданной энергии ионов пропорциональна плотности их тока j, а порог чувствительности при регистрации методом ВИМС (минимальное количество элемента, которое можно обнаружить в отсутствие перекрывания пиков масс-спектра) обратно пропорционален полному току ионов I. Коэффициент пропорциональности между порогом чувствительности и I определяется исходя из результатов измерений для ряда элементов в различных матрицах путем приближенной оценки, основанной на экспериментальных значениях для типичных пар элемент – матрица.

Для получения высокой чувствительности метода необходимо стремиться повысить ток (плотность тока) пучка первичных ионов и увеличить произведение $S_m K_i^{\pm}$. При этом максимальная величина тока пучка ($1 \cdot 10^3$ мкА) ограничена ростом температуры в области облучения, приводящим к изменению как элементного состава, так и структурно-фазового состояния материала. Коэффициент эмиссии вторичных ионов $K_i^{\pm}$ определяется в основном условиями облучения и состоянием поверхности. Усредненный полный коэффициент распыления материала образца $\langle S_m \rangle$ обычно измеряется экспериментально или рассчитывается в рамках каскадной теории и затем уточнен для типовых условий облучений. Для увеличения величины S_m целесообразно применять ионы средних (Ar, Kr) или больших атомных масс (Xe) с энергией 1–10 кэВ.

10.9.4. Возможности и область применения метода при изучении свойств материалов

Для существенных изменений структуры, фазового, элементного состава и физико-механических свойств металлических материалов ионно-лучевую модификацию проводят с дозами ионов порядка $10^{17} \div 10^{18}$ ион/см^2. При таких дозах атомы приповерхностного слоя металлов и сплавов оказываются многократно смещенными из положений равновесия. Помимо этого, концентрационные профили внедренных элементов и элементов основы существенно изменяются из-за процессов распыления, диффузии, сегрегации, ионного перемешивания и образования новых фаз и химических соединений. Поэтому для оптимизации режимов ионно-лучевой об-

работки, оценки эффективности использования того или иного ионного источника, а также для разработки перспективных методов и технологий модификаций необходимо точное определение концентрационных профилей внедренных элементов и образованных в результате облучения соединений. Использование метода ВИМС в указанных целях гарантирует получение необходимой информации.

Возможности получения сведений о составе внешнего атомного слоя твердого тела значительно расширились в связи с разработкой и усовершенствованием метода ВИМС. Большинство методов исследования поверхности близки к тому, чтобы анализировать саму поверхность, поскольку основная информация о составе материала поступает из его приповерхностной области толщиной порядка 1 нм, а чувствительность всех таких методов достаточна для обнаружения малых долей моноатомного слоя большинства элементов. Метод ВИМС дает широкие возможности исследования и поверхности, и объема твердого тела в одном приборе, в том числе и с *изотопным разрешением*. Наиболее важными характерными особенностями метода являются: очень низкий *порог чувствительности*для большинства элементов (меньше 10^{-4} моноатомного слоя); измерение профилей концентрации малых количеств примесей с разрешением по глубине меньше 5 нм; разрешение по поверхности порядка микрометра; возможность изотопического анализа и обнаружение элементов с малыми атомными номерами (H, Li, Be и т.д.)

Контрольные вопросы

1. Какие физические закономерности лежат в основе метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)?
2. Какие типы просвечивающих микроскопов известны?
3. Как зависит длина волны электронов от ускоряющего напряжения (классический случай, релятивистский случай)?
4. Как формируется изображение в ПЭМ?
5. Каким образом определяется увеличение (поперечное, осевое, угловое) в электронной линзе?
6. Какие параметры электронной линзы влияют на глубину резкости?
7. Что определяет главное оптическое число электронной линзы?

8. В чем различие между электростатической и электромагнитной линзами?

9. Назовите основные детали электронной пушки с термоэмиссионным катодом?

10. Чем определяется вольтамперная зависимость тока пучка электронной пушки $I(U_{\text{уск.}})$?

11. Какие существуют методы регистрации излучения (электронного, рентгеновского, ионного)?

12. Для каких целей и при решении каких задач применяются люминофоры?

13. Как устроена схема электропитания электронной пушки с термоэмиссионным катодом?

14. Какие элементы включает конденсорный блок ПЭМ?

15. Зачем нужен осветитель ПЭМ?

16. Для чего необходимы диафрагмы (апертурная, селекторная)?

17. Как влияет конструкция проекционного блока ПЭМ на качество изображения?

18. С какой целью применяются стигматоры?

19. Каким образом определяется электронное и общее увеличение в ПЭМ?

20. Как формируется изображение в объективной линзе ПЭМ (по Глазеру истинное изображение и дифракционная картина)?

21. Что такое аберрации (устраняемые юстировкой)?

22. Что такое хроматическая аберрация (её зависимость от длины волны электронов)?

23. Что такое сферическая аберрация (её зависимость от апертурного угла)?

24. Как образуется астигматизм электронных линз (зависимость от длины волны электронов)?

25. Как определяется электронное увеличение и разрешение в ПЭМ?

26. Что такое и как определяется постоянная прибора ПЭМ?

27. При каких условиях возможно наблюдение дифракции электронов от аморфного образца?

28. При каких условиях возможно наблюдение дифракция на тонких кристаллах?

29. От каких параметров зависит яркость дифракционных рефлексов?

30. Как влияет размер зерна на размытие дифракционных рефлексов?

31. Какими параметрами определяется рассеяние электронных лучей от кристаллической решетки?

32. Что такое амплитуда дифрагированной волны?

33. От каких параметров зависит амплитудный контраст в ПЭМ?

34. В чем различие темнопольного и светлопольного изображений?

35. Что такое режим микродифракции и его назначение?

36. Как формируется контраст на изображениях аморфных объектов?

37. В чем заключается особенность дифракции электронов на несовершенных кристаллах?

38. Какие существуют методы приготовления образцов для исследования методом ПЭМ (реплики, металлические фольги)?

39. Что такое постоянная прибора в электронографе?

40. При решении каких задач используется метод ПЭМ в материаловедении?

41. Какими возможностями обладает метод растровой электронной микроскопии (РЭМ)?

42. На каких физических принципах работает РЭМ?

43. Как устроена конструкция РЭМ?

44. Какие элементы включает конструкция автоэмиссионной пушки?

45. Как влияет хроматическая аберрация на качество изображения РЭМ?

46. Как влияет величина апертурного угла и коэффициент сферической аберрации на диаметр электронного пучка (зонда)?

47. Какие конструктивные элементы включает оптическая колонна РЭМ?

48. Какую энергетическую зависимость имеют вторичные и обратно рассеянные электроны?

49. Какова зависимость выхода вторичных, обратно рассеянных электронов?

50. Какие виды контрастов существуют при формировании изображения в РЭМ?

51. Как формируется изображение во вторичных электронах?

52. Как формируется изображение в отраженных электронах?

53. Какие факторы влияют на качество изображения в РЭМ?

54. Какими методами определяется увеличение, разрешение и глубина резкости изображения РЭМ?

55. Как устроена детекторная система РЭМ и ее влияние в формировании контраста изображения?

56. Каков принцип работы детектора Эверхарта – Торнли.

57. Каким образом в РЭМ формируется цветное изображение?

58. Назовите основные блоки конструкции цветного цифрового РЭМ?

59. Для решения каких задач материаловедения используется метод РЭМ?

60. Опишите механизм автоэлектронной эмиссии?

61. Опишите конструкцию электронного проектора?

62. Какие процессы определяют формирование изображения с острия ЭП?

63. От каких параметров зависит увеличение ЭП?

64. Как устроена конструкция ионного проектора (ИП)?

65. Каким образом формируется изображение в ИП?

66. Какие рабочие газы применяются для получения изображения в АИМ?

67. Для решения каких задач применяется ИП с атомным зондом?

68. Контраст; факторы, определяющие работу ИП. Испарение атомов полем. Разрешение в ИП.

69. Как формируются изображения атомов, вакансий, дислокаций в ИП.

70. При решении каких задач материаловедения применяются ЭП и АИМ?

71. Чем определяется выход оже-электронов?

72. При решении каких задач материаловедения может применяться метод ОЭС?

73. Как зависят спектры оже-электронов от условий облучения?

74. Какие параметры определяют процесс выхода оже-электронов?

75. В чем заключается принцип измерения дифференциального спектра оже-электронов?

76. Какие основные элементы включает схема измерения ОЭС?

77. Как устроен и работает спектрометр ожэ-электронов?

78. Какие параметры определяют точность количественного анализа в методе ОЭС?

79. Каким образом определяется распределение примесных атомов в методе ОЭС?

80. Каковы возможности метода рентгенофлуоресцентной спектрометрии для анализа вещества и для исследования электронной структуры твердых тел?

81. Каким образом можно проводить количественный анализ примесей с помощью метода РФА?

82. От каких параметров зависит точность и чувствительность метода РФА?

83. Для решения каких задач материаловедения применяется рентгеноспектральный анализ (РСА)?

84. В чем различия методов РСА – эмиссионного, флюоресцентного, абсорбционного?

85. Что такое массовый коэффициент ослабления излучения?

86. Опишите физические процессы, лежащие в основе РСА?

87. Как зависит выход флюоресценции от атомного номера элемента?

88. Что такое когерентное и некогерентное рассеяние рентгеновского излучения?

89. Какие методы и приборы применяются для регистрации рентгеновского излучения?

90. Какова связь между количеством примесного элемента в матрице и интенсивностью спектральной линии?

91. Как устроена конструкция спектрометров типа СПАРК и КРАБ?

92. В чем особенность метода рентгеновского микроанализа (РМА)?

93. Какие существуют методы калибровки спектрометров?

94. Опишите физические процессы, лежащие в основе вторичной ионной масс-спектрометрией (ВИМС)?

95. Каковы механизмы образования вторичных ионов?

96. Какие факторы определяют скорость распыления материала?

97. Как связан выход вторичных ионов с параметрами образца и первичного пучка ионов?

98. Какие факторы влияют на интенсивность выхода вторичных ионов?

99. Как устроен спектрометр ВИМС?

100. Послойный анализ: преимущества и недостатки, применение.

101. Какие особенности существуют при исследовании состава материалов методом ВИМС?

102. Как устроен сканирующий ионный микроскоп и при решении каких задач он применяется?

Список использованной литературы

1. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. – М.: Наука, 1966. 264 с.

2. Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная микроскопия / Под ред. Л.П. Потапова.– М.: Металлургия, 1972. 360 с.

3. Миллер М., Смит Г. Зондовый анализ в автоионной микроскопии / Под ред. А.Л. Суворова. – М.: Мир, 1993. 304 с.

4. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности / Под ред. В.И. Раховского. – М.: Мир, 1989. 564 с.

5. Вэнник Д., Декейсер В. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирменса. – М.: Мир, 1981. 420 с.

6. Потапов Л.П., Потапова О.А. Автоионная микроскопия сплавов. – М.: Металлургия, 1987. – 192 с.

7. Спенс Дж. Экспериментальная микроскопия высокого разрешения / Под ред. В.Н. Рожанского. – М.: Наука, 1986. 320 с.

8. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в материаловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.

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

10. Келли Б.Т. Радиационное повреждение твердых тел. – М.: Атомиздат, 1970. 236 с.

11. Избранные методы исследования в металловедении / Под ред. Г.-Й. Хунгера. – М.: Металлургия, 1985. 368 с.

12. Приборы и методы физического металловедения Т.1. Т.2 / Под ред. Ф. Вейнберга. – М.: Мир, 1974.

13. Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. О.М. Глоэра. – М.: Машиностроение, 1980. 387 с.

14. Дифракционные и электронномикроскопические методы в материаловедении / Под. Ред. Амеликса С., Геверса Р., Ван Ланде Дж. Перевод с английского. – М.: Металлургия, 1984. 504 с.

15. Фелдман Л., Маейр Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 344 с.

16. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. 303 с.

17. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии: Пер. с англ./Под ред. Ю.И. Головина. – М.: Техносфера, 2005. 336 с.

Глава 11. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

В главе излагаются основы ядерно-физических методов исследования материалов с использованием ядерного магнитного резонанса, ядерного гамма резонанса (эффекта Мессбауэра), аннигиляции позитронов, активационного анализа с помощью нейтронов, заряженных частиц и фотонов и обратного резерфордовского рассеяния. Рассматриваются физика резонансных явлений, взаимодействия позитронов с веществом, активационного анализа, резерфордовского рассеяния и их применение в физическом материаловедении.

11.1. Ядерный магнитный резонанс

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) есть резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. ЯМР – один из методов радиоспектроскопии. ЯМР наблюдается в сильном постоянном магнитном поле $\boldsymbol{B}_0$, на которое накладывается слабое радиочастотное магнитное поле $\boldsymbol{B} \perp \boldsymbol{B}_0$.

Явление ЯМР открыто в 1945–1946 гг. двумя независимыми группами ученых. Вдохновителями этого были Ф. Блох и Э. Перселл. ЯМР спектроскопия в короткий срок превратилась в один из информативных методов исследования молекулярной структуры и динамики молекул, механизмов химических реакций, количественного анализа вещества в разных агрегатных состояниях. ЯМР применяется для изучения движения атомов и молекул в твердых телах, жидкостях и газах, для определения параметров электронного строения металлов и сплавов.

11.1.1. Физические основы метода ЯМР

Квантово-механическое описание ЯМР. В основе явления ЯМР лежат магнитные свойства атомных ядер, состоящих из нук-

лонов с полуцелым спином. Ядра с четными массовым и зарядовым числами (четно-четные ядра) не обладают магнитным моментом, в то время как для всех прочих ядер их магнитный момент отличен от нуля.

Векторы углового момента (момента количества движения) $\boldsymbol{J}$ ядра

$$\boldsymbol{J} = \hbar \boldsymbol{I} \tag{11.1}$$

И магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ параллельны и связаны соотношением

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \boldsymbol{J} = \gamma \hbar \boldsymbol{I}, \tag{11.2}$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, $\boldsymbol{I}$ – спиновое квантовое число, γ – гиромагнитное отношение.

Угловой момент и магнитный момент ядра квантованы, и собственные значения проекций углового и магнитного моментов на ось z произвольно выбранной системы координат определяются соотношением

$$\mu_z = \gamma J_z = \gamma \hbar I_z = \gamma \hbar \{+I, I-1, \ldots, -I+1, -I\}, \tag{11.3}$$

где $J_z = \hbar m$, m – магнитное квантовое число собственного состояния ядра, его значения определяются спиновым квантовым числом ядра по формуле

$$m = +I,\ I-1, \ldots, -I+1, -I, \tag{11.4}$$

т.е. ядро может находиться в $2I + 1$ состояниях. Проекции магнитного момента на ось z можно записать как

$$\mu_z = \gamma \hbar m. \tag{11.5}$$

Следует отметить, что в при отсутствии внешнего магнитного поля все состояния с различными μ_z имеют одинаковую энергию, т.е. являются вырожденными. Вырождение снимается во внешнем магнитном поле, при этом расщепление относительно вырожденного состояния пропорционально значению внешнего магнитного поля и состоянию магнитного момента. Для ядра со спиновым квантовым числом I во внешнем магнитном поле появляется система из $2I + 1$ энергетических уровней. Таким образом, ЯМР имеет ту же природу, что и эффект Зеемана, в котором происходит расщепление электронных уровней атома в магнитном поле.

Рассмотрим элементарное условие ядерного магнитного резонанса. В магнитном поле $\boldsymbol{B}$ ядро с магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$ обладает

энергией $E = -\mu B$, которая называется *зеемановской*. Соответствующий гамильтониан $H = -\mu \mathrm{B}$ в случае постоянного магнитного поля $\boldsymbol{B}_0$, которое будем считать направленным вдоль оси z

$$H = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar I_z B_0 , \qquad (11.6)$$

где I_z – проекции оператора спина, которые в соответствии с(11.4) могут принимать значения $m = I,\ I-1,\ \ldots,\ -I+1,\ -I$.

Возможные значения энергии, соответствующие гамильтониану (11.6), будут

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m . \qquad (11.7)$$

Схемы уровней энергии для спина $I = 1/2$ и $I = 1$ показаны на рис. 11.1.

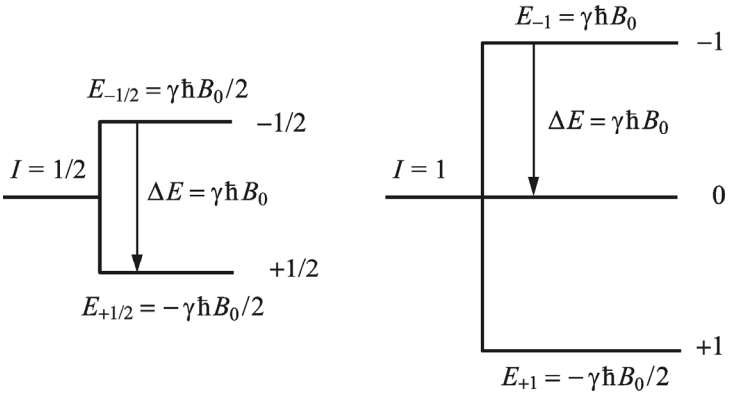


Рис. 11.1. Схема уровней энергии

Магнитное квантовое число $m = +1/2$ ($m = +1$) соответствует максимальной проекции спина и магнитного момента, ориентированного по направлению поля B_0, а $m = -1/2$ ($m = -1$) – против поля. Разность энергий уровней для любого спина I равна

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 . \qquad (11.8)$$

Если система ядер, которые имеют магнитные моменты, помещена в постоянное магнитное поле и подвергнута воздействию радиочастотным электромагнитным полем с частотой ν (циклическая

частота $\omega = 2\pi\nu$), квант энергии которого $\hbar\omega$ совпадает с ΔE , т.е. $\hbar\omega = \gamma\hbar B_0 \gamma\hbar B_0$, тогда

$$\omega = \gamma B_0, \tag{11.9}$$

под действием этого переменного поля происходят переходы между соседними уровнями, т.е. при $\Delta m = \pm 1$ и в этом случае *резонансная частота* определяется как

$$\omega_0 = \gamma B_0 \tag{11.10}$$

или в герцах $\nu = \gamma B_0/2\pi$.

При переходе на верхний уровень энергия поглощается ядрами, а на нижний уровень – энергия испускается. Вероятности переходов ядер под действием переменного поля с поглощением и испусканием энергии одинаковы. Для наблюдения ЯМР необходимо зафиксировать поглощение энергии переменного поля. Поглощение энергии возможно из-за спин решеточной релаксации, вследствие которой энергия ядерной системы самопроизвольно передается решетке, под которой понимается исследуемое вещество независимо от агрегатного состояния (газ, жидкость, твердое тело).

Спин-решеточная релаксация обеспечивает преимущественную ориентацию магнитных моментов ядер вдоль магнитного поля. Ядра (а при взаимодействии ядер оперируют их спинами и пишут «ядерные спины») всегда взаимодействуют со своим окружением (решеткой, под которой, как указано выше, понимается вещество, в котором находятся резонансные ядра, независимо от того является ли вещество в газообразном, жидком или в твердом состояниях), благодаря чему, устанавливается тепловое равновесие. Это явление называют спин-решеточной релаксацией. Этот процесс играет существенную роль для выявления природы ЯМР. Поэтому необходимо рассмотреть скорость установления равновесия. Для выявления сути спин-решеточной релаксации рассмотрим систему из N ядер со спинами $I = 1/2$, у которых имеются два уровня энергии. Число ядер на нижнем уровне – N_+ (когда направление магнитного момента ядра $\boldsymbol{\mu}$ и магнитного поля $\boldsymbol{B}_0$ совпадают), на верхнем уровне $-N_-$ (направления $\boldsymbol{\mu}$ и $\boldsymbol{B}_0$ противоположны). Общее число ядер $N = N_+ + N_-$. Разность числа ядер на верхним и нижнем уровне равна

$$n = N_+ - N_-. \tag{11.11}$$

(В ряде учебных пособий числа ядер на каком-либо уровне называют *населенностями*, а сами ядра спинами.) В начальный момент после наложения поля $\boldsymbol{B}_0$ числа ядер, направленных вдоль и против поля, равны, т.е. населенности уровней одинаковы. Вероятности переходов с поглощением и испусканием энергии одинаковы для свободного ядра.

При наличии спин-решеточного взаимодействия это равенство нарушается, так как в этом случае вероятность передачи энергии перехода ядра решетке больше, чем вероятность получения энергии ядром от решетки. С течением времени устанавливается некоторое тепловое равновесие с равновесной разностью населенностей n_0. Процесс описывается выражением:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = (n - n_0)/T_1\,, \tag{11.12}$$

решение которого имеет вид

$$n = n_0(1 - \mathrm{e}^{-t/T_1})\,, \tag{11.13}$$

где T_1 – время спин-решеточной релаксации. T_1 характеризует скорость, с которой система ядерных спинов приходит в тепловое равновесие с решеткой. В течение времени равного примерно $3T_1$ устанавливается разность заселенности уровней, отвечающая данному значению $\boldsymbol{B}_0$ и температуры. Результатом этой разности является появление результирующего макроскопического магнитного момента образца. Поэтому можно сказать, что T_1 определяет собой время, необходимое для намагничивания образца. Отношение числа ядер (населенностей) на разных уровнях при установлении теплового равновесия определяется выражением:

$$\frac{N_+}{N_-} = \frac{N\,\mathrm{e}^{-(-E_{+1/2}/\mathrm{k}T)}}{N\,\mathrm{e}^{-(+E_{-1/2}/\mathrm{k}T)}} = \mathrm{e}^{\Delta E/\mathrm{k}T} = \mathrm{e}^{\gamma\hbar B_0/\mathrm{k}T} = 1 + \frac{\gamma\hbar B_0}{\mathrm{k}T} \approx 1 + 10^{-5}. \tag{11.14}$$

Отношение числа ядер на нижнем уровне к числу ядер на верхнем уровне (или другими словами отношение числа ядер, магнитные моменты которых ориентированы вдоль поля и против поля) имеет небольшое значение $\sim 1 + 10^{-5}$ (11.14). Однако если это отношение умножить на общее число резонансных ядер в образце ($10^{18} \div 10^{24}$), то получится, что число ядер ориентированных вдоль

поля намного превосходит число ядер ориентированных против поля. За счет этой разности создается магнитный момент образца и осуществляется поглощение энергии переменного магнитного поля.

Время спин-решеточной релаксации существенно зависит от окружающей среды и типа ядра. Для жидкостей значения времен спин-решеточной релаксации лежат в пределах $10^{-2} \div 10^{2}$ с в твердых телах T_1 изменяется от 10^{-4} до 10^{4} с.

Поглощение энергии ядерной системой. При ядерном магнитном резонансе под действием электромагнитного поля резонансной частоты происходят вынужденные переходы с нижнего уровня на верхний, соответствующие поглощению энергии высокочастотного поля, и обратные переходы, при каждом из которых выделяется квант энергии $\hbar\omega_0$. При этом вероятности переходов в единицу времени w в обе стороны равны между собой. Вследствие избытка ядер на нижнем уровне число переходов снизу-вверх в единицу времени больше, чем в обратном направлении, что приведет к поглощению энергии высокочастотного поля и постепенному выравниванию населенностей уровней.

Дифференциальные уравнения процесса:

$$\frac{\mathrm{d}N_+}{\mathrm{d}t} = w N_- - w N_+, \qquad \frac{\mathrm{d}N_-}{\mathrm{d}t} = w N_+ - w N_- , \tag{11.15}$$

Откуда

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -2w(N_+ - N_-) = -2wn , \tag{11.16}$$

$$\ln n = -C_1\, 2wt, \quad n = c\, \mathrm{e}^{-2wt}, \tag{11.17}$$

при $t = 0 \quad n = n_0$,

$$n = n_0\, \mathrm{e}^{-2wt}. \tag{11.18}$$

Выражение (11.18) показывает, что если в начале населенности уровней различны и их разность равна n_0, то под действием переменного поля с течением времени разность населенностей $n \to 0$, что приводит к прекращению поглощения высокочастотной энергии (насыщению). Насыщению препятствует взаимодействие спинов с «решеткой» – спин-решеточное взаимодействие, т.е. взаимодействие ядер со всеми атомами образца.

Таким образом, в реальных процессах идут два конкурирующих процесса: насыщение под действием переменного поля ($n \to 0$) и спин-решеточная релаксация ($n \to n_0$), Под действием этих процессов устанавливается квазиравновесное распределение, и с учетом (11.12) и (11.16) процесс изменения населенностей уровней можно описать формулой:

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -2wn + (n - n_0)/T_1 \ . \qquad (11.19)$$

При достижении равновесия $\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = 0$ разность населенностей

$$n = \frac{n_0}{1 + 2\,w\,T_1} \, . \qquad (11.20)$$

Анализ уравнения (11.20) показывает, что если $2wT_1 << 1$, то $n \approx n_0$, что возможно для малых значений высокочастотных полей и малых значений величин T_1, так как wпропорционально квадрату амплитуды высокочастотного поля.

Скорость поглощения энергии образцом:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \hbar\,\omega\,w\,n = \frac{\hbar\,\omega\,w\,n_0}{1 + 2\,w\,T_1} \approx \frac{\hbar\,\omega\,n_0}{2T_1} \, . \qquad (11.21)$$

Анализ выражения (11.21) показывает, что поглощение энергии образцом пропорционально разности населенностей n_0, а не поглощенной мощности, пропорциональной w. Из (11.21) следует иметь в виду, что увеличение w приводит к уменьшению разности населенностей уровней и уменьшению сигнала поглощения.

Спин-спиновая релаксация. Кроме взаимодействия с решеткой, ядра могут также взаимодействовать между собой. Этот процесс характеризуется *временем спин-спинового* взаимодействия, которое обозначается обычно как T_2. На каждый магнитный момент ядра действуют не только постоянное магнитное поле $\boldsymbol{B}_0$, но и слабое локальное магнитное поле $\boldsymbol{B}_{\text{лок}}$, создаваемое магнитными ядрами. Магнитный диполь на расстоянии r создает поле μ/r^2. С ростом r напряженность поля $\boldsymbol{B}_{\text{лок}}$ быстро падает, так что существенное влияние могут оказывать только ближайшие соседние ядра. По этой причине разные ядра оказываются в разных постоянных магнитных полях. Результатом чего должен быть разброс (неопределенность)

значений энергетических уровней совокупности резонирующих ядер, т.е. неопределенность частоты резонансных сигналов, и как следствие этого – уширение линий. Изменение ориентации и диффузия молекул в жидкостях, газах и некоторых твердых телах происходят обычно настолько быстро, что локальное магнитное поле усредняется до очень малой величины (10^4–10^5 раз) по сравнению с $\boldsymbol{B}_{\text{лок}}$ для жесткой решетки, т.е. при фиксированном относительно друг друга расположении ядер. В соответствии с таким усреднением наблюдаются узкие резонансные линии. Если в какой-либо момент времени ядерные диполи прецессируют в фазе, то время, необходимое, чтобы фазы прецессии разошлись, равно $(\Delta\omega)^{-1}$, это время можно рассматривать как часть времени T_2.

Классическое описание ЯМР. В квантово-механическом описании условия ЯМР формула $\omega_0 = \gamma B_0$ не содержит постоянную Планка ħ, что свидетельствует о возможности рассмотрения ЯМР с классической точки зрения.Для этого рассмотрим поведение магнитного момента ядра $\boldsymbol{\mu}$ в постоянном магнитном поле $\boldsymbol{B}_0$, направленном вдоль оси z при отсутствии высокочастотного поля и при его включении.

На ядра с магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$ в постоянном магнитном поле $\boldsymbol{B}_0$ действует момент сил. Изменение магнитного момента определяется выражением:

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t} = \gamma[\boldsymbol{\mu}\,\boldsymbol{B}_0]\,. \qquad (11.22)$$

Вектор $[\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{B}_0]$, направлен перпендикулярно плоскости $\boldsymbol{\mu}$ и $\boldsymbol{B}_0$, значит, вектор $\boldsymbol{\mu}$ прецессирует вокруг поля $\boldsymbol{B}_0$ с постоянным углом θ. Решения уравнения (11.22) в проекциях имеют вид

$$\frac{\mathrm{d}\mu_z}{\mathrm{d}t} = \gamma(\mu_x B_{0y} - \mu_y B_{0x})\,, \qquad (11.23)$$

$$\frac{\mathrm{d}\mu_x}{\mathrm{d}t} = \gamma(\mu_y B_{0z} - \mu_z B_{0y})\,,\ \frac{\mathrm{d}\mu_y}{\mathrm{d}t} = \gamma(\mu_z B_{0x} - \mu_x B_{0z})\,. \qquad (11.24)$$

Если принять, что ось $z \| \boldsymbol{B}_0$, то $B_{0x} = 0,\ B_{0y} = 0,\ B_{0z} = B_0$, тогда

$$\frac{\mathrm{d}\mu_x}{\mathrm{d}t} = \gamma\mu_y B_{0z}\,,\ \frac{\mathrm{d}\mu_y}{\mathrm{d}t} = -\gamma\mu_x B_{0z}\,,\ \frac{\mathrm{d}\mu_z}{\mathrm{d}t} = 0\,, \qquad (11.25)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\mu_x}{\mathrm{d}t^2} = \gamma B_{0z}\frac{\mathrm{d}\mu_y}{\mathrm{d}t}, \quad \frac{\mathrm{d}^2\mu_x}{\mathrm{d}t^2} = -\gamma^2 B_{0z}^2\,\mu_x, \tag{11.26}$$

$$\ddot{\mu}_x + (\gamma B_0)^2\mu_x = 0\,.$$

Обозначив, $\omega_0^2 = \gamma^2 B_0^2 \Rightarrow \omega_0 = \gamma B_0$ получим

$$\mu_x = A\cos(\omega_0 t + \varphi)\,. \tag{11.27}$$

Аналогично $$\mu_y = -A\sin(\omega_0 t + \varphi)\,. \tag{11.28}$$

Проекция $\boldsymbol{\mu}$ на плоскость xy $\mu_\perp = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2}$ остается постоянной по абсолютной величине и вращается со скоростью ω_0 против часовой стрелки, если смотреть против направления вектора $\boldsymbol{B}_0$.

Таким образом, в постоянном магнитном поле $\boldsymbol{B}_0$ магнитный момент ядра $\boldsymbol{\mu}$ вращается с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, (эту частоту ω_0 иногда называют «ларморовой» частотой или частотой прецессии), совпадающей с ω_0 из квантово-механических рассмотрений.

Рассмотрим движение магнитного момента в случае, когда на образец наложено переменное поле $\boldsymbol{B}_x \perp \boldsymbol{B}_0$

$$B_x(t) = B_{xm}\cos(\omega t). \tag{11.29}$$

$B_x(t)$ может быть представлено из двух полей, вращающихся в противоположных направлениях. Вблизи резонанса ($\omega \approx \omega_0$) только компонента, вращающаяся в ту же сторону, что и магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$, взаимодействует с $\boldsymbol{\mu}$:

$$\boldsymbol{B}_1 = \boldsymbol{i}\,B_1\cos\omega t - \boldsymbol{j}\,B_1\sin\omega t\,. \tag{11.30}$$

Действием компоненты, вращающейся в другую сторону, можно пренебречь. Суммарное поле равно:

$$\boldsymbol{B} = B_1(\boldsymbol{i}\cos\omega t - \boldsymbol{j}\sin\omega t) + \boldsymbol{k}B_0\,, \tag{11.31}$$

где $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{k}$ – орты координатных осей.

Введем вращающуюся систему координат (ВСК) с $\boldsymbol{\omega}$ в ту же сторону, что и $\boldsymbol{B}_1(t)$, вокруг оси z. В ней поле $\boldsymbol{B}_1$ находится в покое. Взаимосвязь скорости изменения вектора $\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t}\right)'$ во ВСК со скоро-

стью изменения этого же вектора в лабораторной системе координат (ЛСК):

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t}\right)' = \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t}\right) + [\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{\omega}]. \qquad (11.32)$$

Если ось x' во ВСК направить вдоль $\boldsymbol{B}_1$, то $\boldsymbol{B}_1 = \boldsymbol{i}B_1$, и с учетом (11.22) имеем:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t}\right)' = \gamma[\boldsymbol{\mu}\,\boldsymbol{B}_0] + [\boldsymbol{\mu}\,\boldsymbol{\omega}] = \left[\boldsymbol{\mu},\ \gamma\left(\boldsymbol{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}\right)\right] =$$

$$= \left[\boldsymbol{\mu},\ \gamma\left\{\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)\boldsymbol{k} + B_1\boldsymbol{i}\right\}\right] = \gamma[\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{B}_{\text{эф}}], \qquad (11.33)$$

где

$$\boldsymbol{B}_{\text{эф}} = \boldsymbol{k}\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right) + \boldsymbol{i}B_1. \qquad (11.34)$$

Как показывает сравнение (11.33) с (11.22) во ВСК магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ движется так, как если на него действует эффективное магнитное поле $\boldsymbol{B}_{\text{эф}}$, т.е. прецессирует вокруг $\boldsymbol{B}_{\text{эф}}$ с угловой частотой $\boldsymbol{\omega}_{\text{эф}} = \gamma\boldsymbol{B}_{\text{эф}}$ (рис. 11.2).

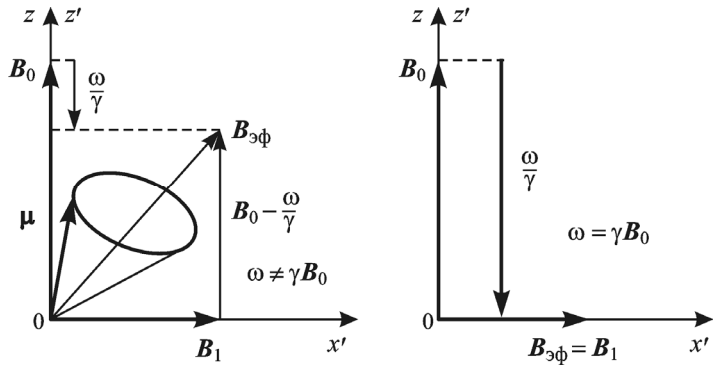


Рис. 11.2. Схема изменения эффективного магнитного поля

Если частота переменного поля равна частоте ларморовой, то поскольку $\boldsymbol{\omega}_0$ антипараллельно $\boldsymbol{B}_0$ и $\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma\boldsymbol{B}_0$, то $\boldsymbol{B}_{\text{эф}} = \boldsymbol{i}B_1$. Поэтому при условии точного резонанса магнитный момент прецессирует вокруг x' во ВСК с частотой $\boldsymbol{\omega}_1 = \gamma\boldsymbol{B}_1$. Это частота $\omega_1 << \omega_0 = \gamma B_0$, так как значение поля $B_1 \sim$ единицы Гс, а $B_0 \sim 10^4$ Гс.

Поведение вектора суммарного магнитного момента образца, содержащего большое число ядер, $\boldsymbol{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$ отличается от поведения магнитного момента отдельного ядра (спина) $\boldsymbol{\mu}_i$. Если действует только постоянное поле $\boldsymbol{B}_0$, то $M_z = kn$ пропорциональна разности числа ядер ориентированных вдоль и против поля, и M_z = const. Тогда как $M_x = M_y = M_\perp = 0$. Это потому, что фазы прецессии отдельных ядер произвольны и при большом числе ядер в любой момент времени для любого ядра, имеющего определенное направление проекции магнитного момента в плоскости *xy*, найдется другое ядро, имеющее прямо противоположное направление проекции в этой плоскости,

Понятие об уравнениях Блоха. Уравнения Блоха описывают поведение компонент суммарного магнитного момента образца $\boldsymbol{M}$ в магнитном поле $\boldsymbol{B}_0$ после выведения момента из состояния равновесия и дают представление о временах релаксации T_1 и T_2.

Если вывести суммарный магнитный момент $\boldsymbol{M}$ из положения равновесия, например, включением поля $\boldsymbol{B}_1$, то после выключения этого поля равновесное значение M_z установится (по аналогии с квантово-механическим рассмотрением (11.12)) по формуле

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \qquad (11.35)$$

где $M_0 = \chi_0 B_0$ – равновесное значение намагниченности (χ_0 пропорционально ядерной магнитной восприимчивости).

Равновесные значения M_x и M_y равны нулю. После выведения из равновесия M_x и M_y стремятся к равновесию с характеристическим временем T_2, которое называют «поперечным время релаксации»:

$$\frac{\mathrm{d}M_x}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{\mathrm{d}M_y}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_y}{T_2}. \qquad (11.36)$$

С учетом движения магнитного момента $\boldsymbol{M}$ под действием поля $\boldsymbol{B}_{\text{эф}}$ уравнение Блоха во ВСК запишется как

$$\left(\frac{\mathrm{d}\,\mathrm{M}}{\mathrm{d}t}\right)' = \gamma[\,\mathrm{M}\,\mathrm{B}_{\text{эф}}\,] - \frac{\boldsymbol{i}M_x' + \boldsymbol{j}M_y'}{T_2} + \frac{M_0 - M_z}{T_1}\boldsymbol{k}. \qquad (11.37)$$

Решения уравнения Блоха (11.37) имеют вид:

$$M'_x = \frac{\Delta\omega\ \gamma B_1 T_2^2}{1+(T_2\ \Delta\omega)^2+\gamma^2 B_1^2 T_2 T_1} M_0, \qquad (11.38a)$$

$$M'_y = \frac{\gamma B_1 T_2}{1+(T_2\ \Delta\omega)^2+\gamma^2 B_1^2 T_2 T_1} M_0, \qquad (11.38б)$$

$$M'_z = M_z = \frac{1+(\Delta\omega\ T_2)^2}{1+(T_2\ \Delta\omega)^2+\gamma^2 B_1^2 T_2 T_1} M_0, \qquad (11.38в)$$

где $\Delta\omega = \omega - \omega_0$.

Решения уравнения Блоха (11.38) показывают, что:

а) изменение компонент суммарного магнитного поля зависят не только от спин-решеточного взаимодействия, но и от спин-спинового взаимодействия;

б) дают возможность понять процесс изменения сигнала ЯМР при изменении частоты ω переменного поля или значения магнитного поля $\boldsymbol{B}_0$.

На рис. 11.3. представлены графики изменения M'_x и M'_y в зависимости от $\Delta\omega$ в лабораторной системе координат, где они вращаются вокруг оси z с частотой ω.

Если установить приемную катушку в плоскости xy, то в ней наводится ЭДС. В зависимости от сдвига фаз между переменным полем $\boldsymbol{B}_1$ и ЭДС, наводимой в катушке, можно наблюдать либо *сигнал поглощения* пропорциональный M'_y, либо сигнал *дисперсии* $\sim M'_x$, описанные в решениях уравнения Блоха. Уравнение Блоха справедливо главным образом для жид-

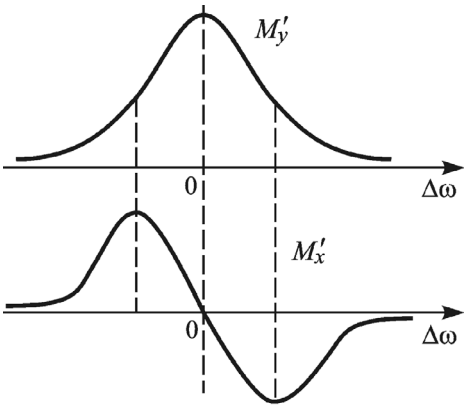


Рис. 11.3. Кривые поглощения M'_y и дисперсии M'_x по уравнениям Блоха

костей, но представления о временах релаксации T_1 и T_2 имеют общее значение для всех веществ.

11.1.2. Стационарный метод наблюдения ЯМР при прохождении через резонансные условия

Спектрометры ЯМР, основанные на изменении магнитного поля на образце. Для получения ЯМР необходимо воздействовать на магнитные диполи магнитным полем $\boldsymbol{B}_0$, вызывающим зеемановское расщепление энергетических уровней, и радиочастотным полем $\boldsymbol{B}_1 \perp \boldsymbol{B}_0$, вызывающим переходы между уровнями энергии. В результате воздействия на вещество полей $\boldsymbol{B}_0$ и $\boldsymbol{B}_1$ резонирующая ядерная система (система частиц) обменивается энергией с радиочастотным полем (при совпадении частоты поля ω_1 с частотой энергии переходов ω_0). Следовательно, для наблюдения ЯМР необходимы:

- источники постоянного $\boldsymbol{B}_0$ и переменного $\boldsymbol{B}_1$ магнитных полей;
- устройство, преобразующее энергию квантовых переходов в макроскопические радиочастотные сигналы;
- усилитель и регистратор этих сигналов.

В качестве источников постоянного поля $\boldsymbol{B}_0$ используют постоянные или электрические магниты, соленоиды, катушки Гельмгольца, магнитное поле Земли.

Структурная схема экспериментальной установки ЯМР представлена на рис.11.4, где M – магнит, создающий постоянное поле $\boldsymbol{B}_0$, L_M – модуляционная катушка, которая создает дополнительное магнитное поле, параллельное полю $\boldsymbol{B}_0$ для осуществления прохождения через резонансные условия.

Радиочастотное поле $\boldsymbol{B}_1$ создается катушкой L, через которую пропускают переменный ток. Катушка L с исследуемым образцом помещается в зазор магнита и ориентируется таким образом, чтобы ее ось, а значит, и поле $\boldsymbol{B}_1$ были перпендикулярны направлению поля $\boldsymbol{B}_0$.

Главной частью радиочастотной приемной системы устройства для наблюдения ЯМР является спиновый детектор, в котором происходит преобразование энергии квантовых переходов между уровнями энергии в макроскопические радиочастотные сигналы.

В качестве детекторов используют колебательный контур, радиочастотный мост, генератор слабых колебаний, супергенератор и др.

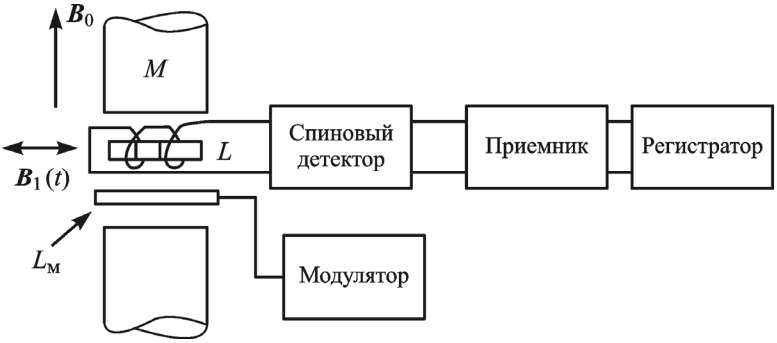


Рис. 11.4. Схема спектрометра ЯМР

Выделенные в спиновом детекторе радиочастотные сигналы передаются в приемник, где они усиливаются и преобразуются к виду, удобному для визуального наблюдения на осциллографе и передачи на регистратор (самописец или компьютер).

Прохождение через резонансные условия. Для записи формы одиночной линии или целого спектра ЯМР необходимо осуществить изменения в некоторых пределах частоты $\Delta\omega$ переменного поля $\boldsymbol{B}_1$ при постоянном значении постоянного поля $\boldsymbol{B}_0$, или наоборот, осуществить изменение $\boldsymbol{B}_0$ при $\omega = \text{const}$**.** В обоих случаях происходит изменение расстройки частоты $\pm\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ во времени $\Delta\omega(t)$. Это необходимо для прохождения через резонансные условия в случае регистрации сигналов стационарными методами.

Удобнее изменять значение магнитного поля $\Delta B(t)$, а частоту ω поддерживать постоянной, используя кварцевые генераторы. Такую развертку поля $\Delta B(t)$ создают при помощи специальных катушек (например, $L_М$ на рис 11.4), закрепленных непосредственно на полюсных наконечниках, через которые пропускают электрический ток от генератора развертки. Применяемые развертки: синусоидальная, пилообразная, треугольная, непрерывная, однократная (для одноразовой записи на ленте прибора).

Амплитуда и ширина развертки должны выбираться из условия, чтобы время τ прохождения через резонансную линию много больше времени релаксации T_2 ($\tau >> T_2$).

В лабораторной системе координат компоненты $M'_x = u$ и $M'_y = \upsilon$ (M'_x и M'_y – компоненты магнитного момента в ВСК) вращаются вокруг оси z' с угловой частотой ω. Если установить приемную катушку в плоскости xy, то в ней наводится ЭДС. При этом в зависимости от сдвига фаз между переменным полем $\boldsymbol{B}_1$ и ЭДС, наводимой в катушке, можно наблюдать сигнал поглощения, пропорциональный M'_y или сигнал дисперсии, пропорциональный M'_x (рис. 11.3). Линия характеризуется шириной, высотой, наличием дополнительных резонансов.

11.1.3. Импульсные методы наблюдения ЯМР

Измерение времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации. При воздействии на образец радиочастотным полем резонансной частоты $\omega = \omega_0$ во ВСК на вектор ядерной намагниченности $\boldsymbol{M}$ действует эффективное поле $\boldsymbol{B}_{эф} = \boldsymbol{i}B_1$, направленное вдоль оси x'. Поэтому во ВСК вектор $\boldsymbol{M}$ вращается вокруг оси x' в плоскости $z'y'$ с угловой частотой $\omega_1 = \gamma B_1$. Если поле включить на короткий промежуток времени $t_и$, то вектор момента $\boldsymbol{M}$ поворачивается на угол $\theta = \omega_1 t_и = \gamma B_1 t_и$ (рис. 11.5).

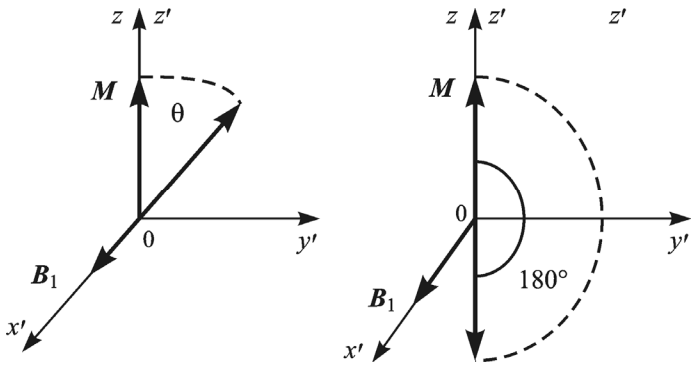


Рис. 11.5. Схема поворотов магнитного момента

Если длительность импульса выбрать из условия $\omega t_и = \pi$ т.е. $t_и = \pi/\gamma B_1$, то после его окончания магнитный момент ориентирован

антипараллельно приложенному внешнему полю $\boldsymbol{B}_0$.Такой импульс называется 180° или π-импульсом.

После воздействия π/2-импульса магнитный момент ориентируется параллельно оси y'. В этом случае сразу после выключения $\boldsymbol{B}_1$ магнитный момент покоится во ВСК, а в ЛСК прецессирует с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, сохраняя ориентацию перпендикулярно $\boldsymbol{B}_0$.

Если образец находится в катушке, ось которой лежит в плоскости xy, то в результате прецессии магнитных моментов в ней наводится ЭДС, которую можно наблюдать. Если все магнитные моменты ядер независимы и прецессируют с одной частотой, эта ЭДС остается постоянной. Однако из-за взаимодействия с окружением различные магнитные моменты имеют разную частоту (распределение магнитных моментов ядер имеет форму резонансной линии, подобную лоренцовой). В соответствии с этим происходит "расфазировка" прецессии магнитных моментов в плоскости $x'y'$, и сигнал спадает до нуля. Расфазировка возникает вследствие спин-решеточной релаксации и спин-спинового взаимодействия. Спин-спиновое взаимодействие не изменяет M_z, а изменяет $M_\perp(t)$. Этот процесс можно описать экспонентой

$$M_\perp(t) = M_0 \exp(-t/T_2). \qquad (11.39)$$

Рассмотрим процесс образования *спинового эха*. После приложения π/2-импульса суммарный вектор $\boldsymbol{M}$, который будем считать для наглядности состоящим из трех магнитных моментов, направлен вдоль оси y' во ВСК (рис. 11.6,*а*). По прошествии времени порядка нескольких T_2 произойдет их расфазировка в плоскости $x'y'$ (рис. 11.6,*б*) (считаем, что момент *2* прецессирует с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, а моменты *1* и *3*– с частотами $\omega_1 > \omega_0 > \omega_3$).

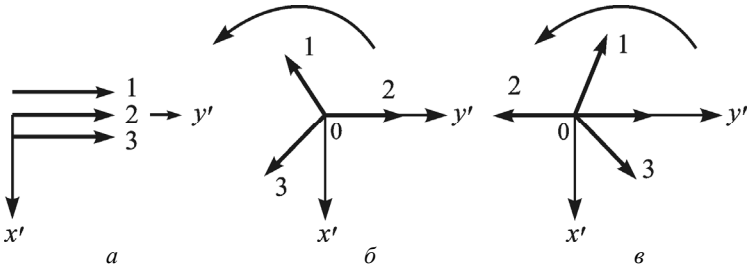


Рис. 11.6. Схема вращения магнитных моментов ядер

Если через время τ подать π-импульс, то это приведет к повороту каждого из векторов на 180° вокруг x' (рис. 11.6,*в*). В результате, как видно на рис. 11.6,*в*, расположение векторов поменялось на обратное: «впереди» – самый «медленный» вектор, а наиболее «быстрый» – «сзади». При такой ситуации векторы через время 2τ от начала цикла снова находятся в одной фазе, давая сигнал эха, как показано на рис. 11.7.

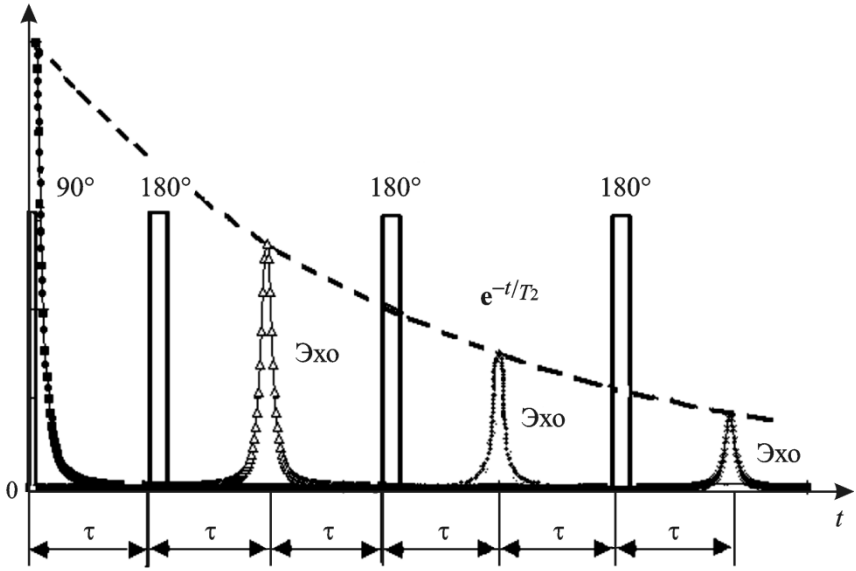


Рис. 11.7. Последовательность Карра–Парселла формирования спинового эха

Карр и Парселл предложили подавать импульсы через τ, 3τ, 5τ,…, (2*n* – 1)τ, при этом эхо возникает через $t = 2\tau, 4\tau, 6\tau, 2n\tau$. Их амплитуда спадает по экспоненте с «истинным» временем поперечной релаксации T_2, которое можно определить из полученной зависимости. (*Пример бегунов: с полосы старта одновременно начинает бег группа спортсменов. Через некоторое время группа бегунов растянется вдоль дороги, так как у спортсменов разные скорости бега. В какой-то момент времени дается сигнал повернуть обратно. Все спортсмены изменяют направление движения на обратное, и если скорости спортсменов не изменялись, то они придут к стартовой линии одновременно. Однако всегда имеется*

вероятность того, что кто-то сойдет с дистанции и тогда количество спортсменов, пересекающих линию старта, будет меньше).

Для измерения времени *спин-решеточной релаксации* T_1 используют три радиочастотных импульса: 180°, 90°, 180°, либо серию: 180°, 90°, 180°, 180°. Первый 180° импульс переориентирует ядерную намагниченность таким образом, что ее начальное значение z-компоненты $M_z(0) = -M_0$. После этого импульса происходит установление z-компоненты $M_z(t)$ к равновесному значению по закону

$$M_z(t) = M_z(0)[1 - 2\exp(-t/T_1)], \qquad (11.40)$$

где M_z изменяется от $-M_0$ до $+M_0$, пройдя через нулевое значение – $M_z(t_0) = 0$ (рис. 11.8).

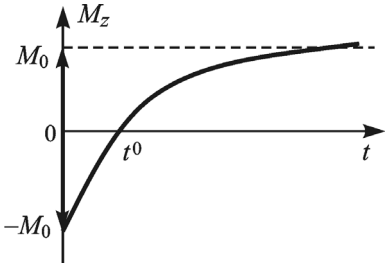


Рис. 11.8. Схема регистрации времени спин-решеточной релаксации

Если после 180° импульса через некоторое время подать 90° импульс, а после него 180° импульс, то возникнет сигнал спинового эха. Со временем интенсивность сигналов уменьшается, доходит до нуля и начинает возрастать. Фиксируя текущее время $t = t^0$, когда сигнал спинового эха равен нулю, т.е. $M_z(t_0) = 0$, уравнение (11.40) преобразуется к виду $[1 - 2\exp(-t_0/T_1) = 0]$.

Из последнего уравнения следует, что $\ln 2 - t_0/T_1 = 0$, откуда время спин-решеточной релаксации равно $T_1 = t_0/\ln 2$.

11.1.4. Применение ЯМР для измерения значений магнитных полей и времен релаксаций

Спектры ЯМР характеризуются следующими основными параметрами: резонансной частотой ω_0, химическим сдвигом, шириной и формой линии спектра, интенсивностью сигнала ЯМР, временами спин-решеточной и спин-спиновой релаксаций.

Применения, основанные на измерении частоты и интенсивности сигнала ЯМР. Исходя из выражения $\omega_0 = \gamma B_0$, зная ω_0 и (или) B_0, можно определить: а) значение гиромагнитного отноше-

ния γ; б) значение магнитного момента ядра $\mu = \gamma\hbar I$; в) значение магнитного поля B_0 на ядрах в пределах $10^{-5} \div 10^{-3}$ и 0,1÷10 Тл.

Количественный анализ соединений с резонирующими ядрами в веществе можно осуществлять по интенсивности наблюдаемых сигналов ЯМР. Эта возможность представляется благодаря существующей зависимости поперечных компонент ядерной намагниченности M'_y и M'_x от числа N резонирующих ядерных диполей в образце, так как $M'_y \sim M_0 \sim N$, а $M_0 - \chi_0 B_0$, где $\chi_0 = N\mu^2(I+1)/(3kT)$ – ядерная магнитная восприимчивость. Оценки показывают, что величина χ_0 для ядер очень мала: так для протонов в 1 см^3 воды $\chi_0 = 3 \cdot 10^{-10}$CGSM.

При точном количественном анализе проводят сравнение интегральных интенсивностей ЯМР от исследуемого и эталонного веществ при одинаковых условиях эксперимента (т.е. при одинаковых B_0, ω_0, объемах и коэффициенте заполнения катушки).

Химический сдвиг. В реальных условиях резонирующие ядра, сигналы ЯМР которых детектируются, являются составной частью атомов или молекул. При помещении исследуемых веществ в магнитное поле ($\boldsymbol{B}_0$) возникает диамагнитный момент атомов (молекул), обусловленный орбитальным движением электронов. Это движение электронов образует эффективные токи и, следовательно, создает вторичное магнитное поле, пропорциональное в соответствии с законом Ленца полю $\boldsymbol{B}_0$ и противоположно направленное. Данное вторичное поле действует на ядро. Таким образом, локальное поле в том месте, где находится резонирующее ядро, $\boldsymbol{B}_{\text{лок}} = \sigma\boldsymbol{B}_0$, где σ – безразмерная постоянная, называемая постоянной экранирования и не зависящая от $\boldsymbol{B}_0$, но сильно зависящая от химического (электронного) окружения; она характеризует уменьшение $\boldsymbol{B}_{\text{лок}}$ по сравнению с $\boldsymbol{B}_0$. Величина σизменяется от значения порядка 10^{-5} для протона до значений порядка 10^{-2} для тяжелых ядер. С учетом выражения для $\boldsymbol{B}_{\text{лок}}$ получим резонансную частоту $\omega_0 = \gamma B_0(1-\sigma)$.

Эффект экранирования заключается в уменьшении расстояния между уровнями ядерной магнитной энергии или, другими словами, приводит к сближению зеемановских уровней. При этом кванты энергии, вызывающие переходы между уровнями, становятся меньше и, следовательно, резонанс наступает при меньших часто-

тах. Если проводить эксперимент, изменяя поле $\boldsymbol{B}_0$ до тех пор, пока не наступит резонанс, то напряженность приложенного поля должна иметь большую величину по сравнению со случаем, когда ядро не экранировано, чтобы скомпенсировать влияние локального поля.

В подавляющем большинстве спектрометров ЯМР запись спектров осуществляется при изменении поля слева направо, поэтому сигналы (пики) наиболее экранированных ядер должны находиться в правой части спектра.

Смещение сигнала в зависимости от химического окружения, обусловленное различием в константах экранирования, называется *химическим сдвигом*.

Впервые сообщения об открытии химического сдвига появились в нескольких публикациях в 1950–1951 гг. Среди них необходимо выделить работу Арнольда, получившего первый спектр с отдельными линиями, соответствующими химически различным положениям одинаковых ядер ^{1}H в одной молекуле. Речь идет об этиловом спирте CH_3CH_2OH, типичный спектр ЯМР ^{1}H которого при низком разрешении показан на рис. 11.9.

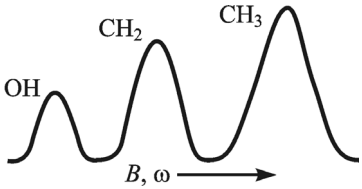


Рис. 11.9. Спектр протонного резонанса жидкого этилового спирта, полученный при низком разрешении

В этой молекуле три типа протонов: три протона метильной группы – CH_3, два протона метиленовой группы – CH_2 и один протон гидроксильной группы –OH. Видно, что три отдельных сигнала соответствуют трем типам протонов. Так как интенсивность сигналов находится в соотношении 3 : 2 : 1, то расшифровка спектра (отнесение сигналов к определенным состояниям ядер) не представляет труда. Интенсивности сигналов пропорциональны количеству ядер водорода в этих позициях.

Поскольку химические сдвиги нельзя измерять по абсолютной шкале, т.е. относительно ядра, лишенного всех его электронов, то в качестве условного нуля используется сигнал эталонного соединения. Обычно значения химического сдвига для любых ядер приводятся в виде безразмерного параметра δ, определяемого как $\delta = (B - B_{эт})/B_{эт} \cdot 10^6$, где $(B - B_{эт})$ – разность химических сдвигов

для исследуемого образца и эталона, $(B_0-B_{эт})/B_{эт}$ – это абсолютное положение сигнала эталона при приложенном поле (B_0).

В реальных условиях эксперимента более точно можно измерить частоту, а не поле, поэтому δ обычно находят из выражения: $\delta = (\omega - \omega_{эт})/\omega_{эт} \cdot 10^6$, где $(\omega - \omega_{эт})$ – есть разность химических сдвигов для образца и эталона, выраженная в единицах частоты (Гц); в этих единицах обычно производится калибровка спектров ЯМР.

Следует пользоваться не рабочей частотой спектрометра ω_0 (она обычно фиксирована), а частотой $\omega_{эт}$, т.е. абсолютной частотой, на которой наблюдается резонансный сигнал эталона. Однако вносимая при такой замене ошибка очень мала, так как ω_0 и $\omega_{эт}$ почти равны (отличие составляет 10^{-5}, т.е. на величину σ для протона). Поскольку разные спектрометры ЯМР работают на разных частотах ω_0 (и, следовательно, при различных полях $\boldsymbol{B}_0$), очевидна необходимость выражения δ в безразмерных единицах. За единицу химического сдвига принимается одна миллионная доля напряженности поля или резонансной частоты.

Применения, основанные на измерении времен ядерной магнитной релаксации. Ранее показано (см. (11.39) и (11.40)), что при восстановлении ядерной намагниченности к стационарному состоянию продольная и поперечные компоненты изменяются по закону

$$M_\perp(t) = M_\perp(0)\exp(-t/T_2),$$

$$M_z(t) = M_0-[M_0-M(0)]\exp(-t/T_1).$$

Спин-решеточная релаксация связана со структурой вещества и молекулярным движением. Хаотические тепловые движения молекул создают флуктуирующее электромагнитное поле, содержащее в своем спектре частоты ω_0, $2\omega_0$. Эта компонента вызывает квантовые переходы между магнитными подуровнями, в результате чего происходит обмен энергией между ядерной системой и решеткой и устанавливается больцмановское равновесие. Обмен энергией происходит в результате вращательного и трансляционного движения молекул, квадрупольного взаимодействия и анизотропии электронного экранирования ядер.

Использование формы и ширины линии поглощения. Как показано, неискаженный сигнал ЯМР поглощения в жидкости име-

ет лоренцову форму, а его ширина на полувысоте $\Gamma = 2\Delta\omega_{1/2} = 2/T_2$ определяется временем спин-спиновой релаксации. Так как $\Gamma = \boldsymbol{f}(1/T_1$ и $1/T_2)$, то все факторы, влияющие на T_1 и T_2, должны изменять значение ширины Г, и по изменению ширины линии можно изучать образование комплексов и явление квадрупольного взаимодействия.

Использование вращения образца под магическим углом (ВМУ). В обычном эксперименте исследуемый образец находится в состоянии покоя в постоянном $\boldsymbol{B}_0$ и переменном $\boldsymbol{B}_1$ магнитных полях. Ядра взаимодействуют не только с переменным полем $\boldsymbol{B}_1$, но и друг с другом через свои магнитные моменты. Взаимодействие ядер друг с другом в большинстве случаев называют диполь-дипольным взаимодействием. Установлено, что при вращении твердого образца происходят изменения на спектре ЯМР. При вращении под определенным углом, который называют магическим, происходит сужение линий в твердом теле за счет усреднения диполь-дипольного взаимодействия. Макроскопическое вращение образца под магическим углом $\theta' = 54°44'8''$ между осью вращения образца и магнитным полем $\boldsymbol{B}_0$, соответствует условию $(3\cos^2\theta' - 1) = 0$. Если закрутить твердый образец с очень большой скоростью вокруг оси, наклоненной под магическим углом к $\boldsymbol{B}_0$, то в твердом теле можно получить спектры высокого разрешения с почти столь же узкими линиями, как в жидкости.

Квадрупольные эффекты. В твердых телах для ядер со спином $I > 1/2$ возникают дополнительные уровни энергии. Если $e^2Qq < < 1$ МГц, где eQ – электрический квадрупольный момент ядра, eq – градиент напряженности электрического поля (ГЭП) на ядре, то для монокристалла наблюдается $2I - 1$ линий, расстояния между которыми закономерно изменяются при изменении ориентации кристалла в поле $\boldsymbol{B}_0$. Из этих зависимостей находят положения главных осей тензора ГЭП, значения параметра его асимметрии η и e^2Qq. Выявляется химическая и кристаллографическая неэквивалентность. Это полезно при исследовании фазовых переходов и динамики решетки. Примеси, вакансии, дислокации, любые напряжения решетки создают на квадрупольных ядрах разброс ГЭП, размывая линии ЯМР.

11.1.5. Применение ЯМР для изучения твердого тела

Адсорбированные вещества. Скорости движения молекул в жидкостях много больше ларморовой частоты, а в твердых телах-много меньше. Молекулы, адсорбированные на твердых веществах, с этой точки зрения занимают промежуточное положение между жидкостями и кристаллами.

Принято различать физическую и химическую сорбцию. При физической сорбции силы связи между поверхностью и адсорбатом слабы, поэтому свойства адсорбата приближаются к свойствам жидкости, и для исследования таких систем применяются стандартные ЯМР-методики, пригодные для жидких образцов. При химической сорбции силы связи адсорбата с поверхностью велики и сравнимы с силами химических связей. В этом случае молекулы адсорбата локализованы в определенных местах на поверхности. Спектры ЯМР таких систем подобны спектрам твердых тел, поэтому для их регистрации применяют методы, применимые для твердых тел.

Изучение подвижности и положения молекул воды, адсорбированных цеолитами, показало, что при комнатной температуре молекулы воды жестко связаны с решеткой. Однако при нагревании до температур 120÷140 °C появляется диффузия молекул воды вдоль каналов структуры, а при дальнейшем повышении температуры – и по поперечным каналам, имеющимся в структуре цеолита. Определены энергии активации для двух видов движения молекул воды 56,4 и 63 кДж, соответственно. При использовании ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{51}V, ^{195}Pt изучены химическая адсорбция и свойства поверхностей, выяснены механизмы каталитических процессов и воздействие на эти процессы различных факторов.

На рис. 11.10 в качестве примера дан спектр ЯМР ^{13}C пропилена, адсорбированного на поверхности γ-Al_2O_3. На рисунке видны три узкие линии, позволяющие точно измерить химический сдвиг адсорбированного вещества. Наличие трех четко разделенных пиков на спектре свидетельствует о трех состояниях атомов углерода на поверхности, локализованных в разных местах решетки на поверхности γ-Al_2O_3.

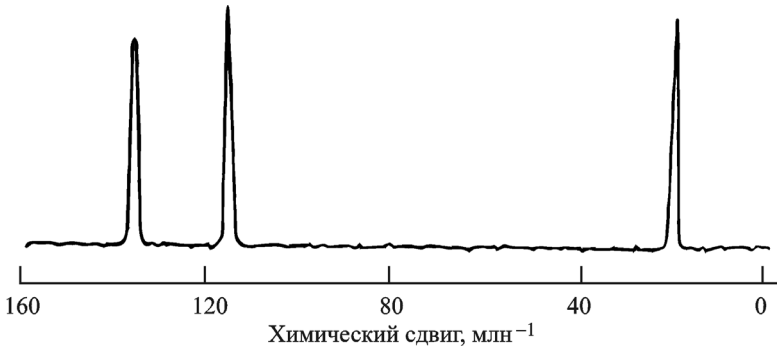


Рис. 11.10. Спектр ЯМР ^{13}C пропилена, адсорбированного на $\gamma - Al_2O_3$

С помощью ЯМР можно изучать структуры гетерогенных катализаторов. На спектре ^{27}Al, показанном на рис. 11.11, демонстрируется возможность изучения структуры катализаторов, с использованием вращения под магическим углом (ВМУ). Сравнение двух линий с химическими сдвигами Al в растворах позволяет отнести линию в сильном поле к иону Al(III) в октаэдрической, а линию в слабом поле – к Al(III) в тетраэдрической координации. Такое отнесение линий подтверждается положением единственной линии в спектре корунда, в котором ионы Al(III) находятся в октаэдрической координации. Наличие хорошо разрешенных линий в спектрах образцов Al_2O_3 позволяет, в принципе, определить для них относительную долю ионов Al в различной координации.

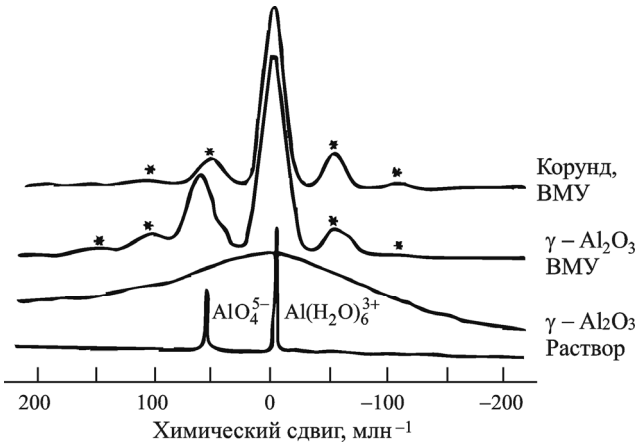


Рис. 11.11 ЯМР спектры ^{27}Al оксидов Al(III). Звездочками отмечены сателлиты, возникающие при вращении образца

Структура кристаллов. Сведения о реориентации молекул в кристаллах, градиенты электрических полей (ГЭП) и тензоры химического сдвига также несут определенную структурную информацию. С помощью метода моментов при анализе спектров ЯМР уточнена структура кристалла датолита, имеющего в элементарной ячейке четыре формульные единицы ($CaBSiO_4(OH)$), Сравнение с нейтронно-графическими исследованиями показали, что ЯМР дал более точное расположение атомов водорода в кристаллической структуре.

Заслуживает упоминания история уточнения структуры UF_6. Первоначально было найдено, что это – молекулярная структура, образованная правильными октаэдрами UF_6. Затем из анализа спектров ЯМР порошковых образцов, записанных в полях 1,4 Тл, нашли искажение формы линии, которое объяснено как тетрагональное искажение молекул UF_6. В первом нейтронно-графическом исследовании этот вывод подтвержден, но затем найдены ошибки расшифровки, приведшие к неверному заключению о наличии искажения. Исследования в больших полях 5 Тл показали, что искажения вызваны не структурными дефектами, а наличием примесей, неизбежно загрязняющих образец.

Таким образом, ЯМР приносит ценную информацию о геометрической структуре молекул, их упаковке в кристаллической решетке, межатомных взаимодействиях в ионных кристаллах и др.

Фазовые переходы в твердых телах. Поскольку ширина спектра (и его второй момент) зависят от взаимного расположения ядер, то смещение ядер при фазовом переходе может привести к изменению спектра. Другая возможность связана с наблюдением резонанса на ядрах, имеющих квадрупольный момент. Поскольку тензор ГЭП на ядре определяется положением ядра в кристалле и симметрией его окружения, то изменения ГЭП при фазовом переходе существенно влияют на спектр ЯМР. При фазовом переходе скачком может измениться константа квадрупольной связи, параметр асимметрии и число компонент в спектре. Пример такого изменения дан на рис. 11.12.

На рисунке видно, что при температуре ~160 К происходит изменение спектра: спектр, состоящий из двух компонент, становится однокомпонентным.

Таким образом, на спектре ЯМР хорошо фиксируются фазовые переходы, связанные с плавлением. Только с помощью ЯМР можно наблюдать появление жидкой фазы в тончайших капиллярах, микроскопических внутренних областях и в тонких адсорбированных слоях.

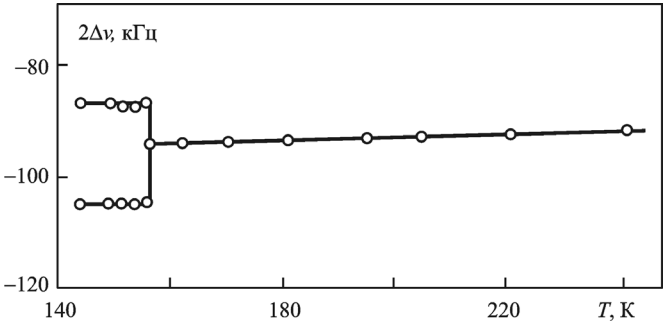
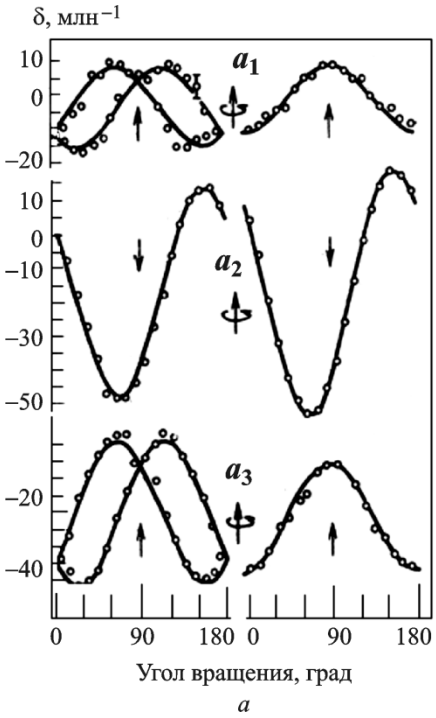


Рис. 11.12. Фазовый переход в KD_2AsO_4, регистрируемый по квадрупольным сателлитам ЯМР ^2H

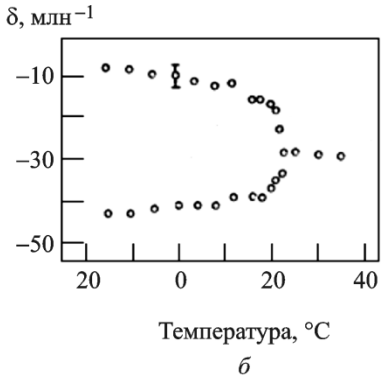
При фазовых переходах может изменяться электронная конфигурация резонансных атомов, что должно привести к изменению химического сдвига, т.е. к изменению и (или) повороту тензора магнитного экранирования. На рис. 11.13 показаны изменения вида спектров при переходе через точку Кюри. На рисунке векторами $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ указаны направления, параллельные магнитному полю $\boldsymbol{B}_0$, вокруг которых происходит вращение образца. Стрелками показаны положения, когда угол между выделенным направлением и углом вращения равен 90°. На рисунке отчетливо видно, что при вращении под магическим углом ниже температуры Кюри, происходит расщепление линий спектра для направлений $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_3$, а для направления $\boldsymbol{a}_2$ расщепления нет. При повышении температуры выше 22 °С изменяется и химический сдвиг и тензор магнитного экранирования – исчезает расщепление линий.

Анализ рис. 11.13,*а* показывает, что наибольшее расщепление линий наблюдается при вращении под магическим углом, а при совпадении направлений вращения и магнитного поля 0°, 180° расщепления не наблюдаются.

Таким образом, метод ЯМР позволяет следить за изменением фазовых переходов и изменением электронной конфигурации при фазовых переходах.



а



б

Рис. 11.13 Химические сдвиги компонент спектра ЯМР ^{77}Se при вращении монокристалла триглицинселита – $(NH_3CH_2COO)_3H_2SeO_4$ вокруг различных осей (слева – температура ниже точки Кюри 22 °C, справа – выше 22 °C) (*а*); зависимость расщепления компонент от температуры (*б*)

Химические сдвиги ЯМР и электронная структура кристаллов. Исследование химических сдвигов, получение сведений об электронной структуре и природе химических связей в кристаллах представляется перспективным для физики твердого состояния, неорганической химиии др. Исследования химических сдвигов фтора в бинарных фторидах в зависимости от электроотрицательности показали, что химические сдвиги, построенные как функции электроотрицательности элемента, группируются по принадлежности элемента к группе таблицы Д.И. Менделева. Пропорциональность между химическим сдвигом и электроотрицательностью существует только для элементов 3-ей группы. Для других групп элементов, электроотрицательность не является тем фактором, который определяет химический сдвиг. Например, для ванадия, хрома и урана изменения химических сдвигов вызваны влиянием низколежащих возбужденных состояний, приводящих к размораживa-

нию орбитального момента и возникновению сильных химических сдвигов в сторону слабых полей.

С помощью ЯМР можно изучать процессы упорядочения в твердых телах. Исследование одного из видов свинцовых стекол в аморфном и кристаллическом состояниях показало, что при низких температурах структуры стекол сильно разупорядочены, однако при термообработке можно заставить стекло эволюционировать к почти упорядоченной форме. Также отмечено, что структура стекла после термообработки почти идентична структуре минерала аламозита и ЯМР спектры обоих веществ очень похожи.

Особенности ЯМР в металлах, сдвиг Найта. В простых металлах Li, Na, K, Rb, Cu, Ag, Au отсутствуют частично заполненные *d*-оболочки, и связь между электронами проводимости и ядерными спинами осуществляется через контактное взаимодействие Ферми. Это взаимодействие приводит к сдвигу резонансной частоты

$$\omega_0 = \gamma_n B_0 (1 + k_{\text{H}}), \qquad (11.41)$$

где k_{H} – сдвиг Найта, который положителен, не зависит от B_0 и температуры и растет с увеличением номера элемента.

Сдвиг Найта определяется тремя парамагнитными слагаемыми в выражении магнитной восприимчивости, а именно вкладом полей от контактного взаимодействия с *s*-электронами, со спинами *d*-электронов (за счет поляризации ионных остовов) и орбитальным сверхтонким полем. Это позволяет определить вклады отдельных составляющих в магнитное поле, создаваемое на ядрах в магнитных веществах.

Таким образом, выходной резонансный сигнал можно ввести в тот или иной технологический процесс для управления этим процессом или циклом.

Обычно, если речь идет об исследовании в стационарных условиях мономерных соединений на ядрах водорода с молекулярной массой несколько сотен единиц (а таких веществ при исследовании большинство), масса исследуемого образца должна быть от нескольких до ста миллиграммов. Образец обычно растворяют в том или ином растворителе, причем объем раствора 0,7÷1 мм^3. При детектировании сигналов ЯМР от других (помимо H^1) ядер масса образца может достигать двух граммов. Если исследуемое вещество –

жидкость, то, естественно, готовить раствор в этом случае не обязательно – все зависит от целей эксперимента.

С помощью спектрометров, работающих в импульсном режиме, можно детектировать сигналы ЯМР от любого сколь угодно малого количества вещества. Конечно, в этом случае требуется просто больше времени, чтобы получить достаточно надежные экспериментальные результаты.

Многие вещества, как известно, не растворяются или растворяются ограниченно. В этом случае сигнал ЯМР можно зарегистрировать от твердой фазы. Требуемая навеска исследуемого образца – до трех граммов. Следует отметить, что в процессе эксперимента образец не разрушается и может быть использован впоследствии для других целей.

Высокая специфичность и оперативность метода ЯМР, отсутствие химического воздействия на образец, возможность непрерывного измерения параметров открывают многообразные пути его применения в промышленности.

К основным достоинствам метода ЯМР относятся:

– высокая разрешающая способность – на десять порядков больше, чем у оптической спектроскопии;

– возможность вести количественный учет (подсчет) резонирующих ядер, что открывает возможности для количественного анализа вещества;

– спектры ЯМР зависят от характера процессов, протекающих в исследуемом веществе. Поэтому эти процессы можно изучать указанным методом. Причем доступной оказывается временная шкала в очень широких пределах – от многих часов до малых долей секунды.

Современная радиоэлектронная аппаратура и компьютеры позволяют получать параметры, характеризующие явление, в удобной для исследователей и потребителей метода ЯМР форме. Данное обстоятельство особенно важно, когда речь идет о практическом использовании экспериментальных данных.

11.2. Эффект Мессбауэра (ядерный гамма-резонанс)

Ядерным гамма-резонансом (ЯГР) называют явление резонансного поглощения и испускания γ-квантов ядрами атомов. При резо-

нансе наблюдается резкое возрастание вероятности поглощения и рассеяния γ-квантов с энергией соответствующей энергии ядерных переходов. Резонанс на свободных ядрах с использованием γ-квантов, полученных при переходе ядра из возбужденного состояния в основное, невозможен, так как потери энергии на отдачу при поглощении и испускании γ-квантов много больше ширины линии ядерного уровня. Энергия отдачи определяется как

$$E_R = E_\gamma^2 \big/ 2mc^2, \tag{11.42}$$

где E_γ – энергия γ-кванта, m – масса ядра, c – скорость света. Хотя значение потерянной энергии E_R мало и составляет ~0,002 эВ для железа, однако оно на много порядков больше ширины линии испускания (~10^{-8} эВ). Выполнены эксперименты, в которых за счет эффекта Доплера компенсировали потери энергии. Скорость перемещения источника определяется из зависимости:

$$\upsilon = c \cdot E_R \big/ E_\gamma . \tag{11.43}$$

Расчеты показывают, что требуются скорости перемещения источника, близкие к скорости звука.

Эффект Мессбауэра. В 1958 г. Рудольф Мессбауэр показал, что в твердых телах при небольших энергиях γ-квантов имеется вероятность испускания и поглощения γ-квантов без потери энергии на отдачу. Это связано с тем, что в кристаллах, если энергия отдачи меньше энергии связи атома в решетке, отдача воспринимается всем кристаллом, и $E_R = (E_\gamma)^2/(2Mc^2)$, где M – масса всего кристалла, тогда $E_R \sim 0$. Явление испускания и поглощения γ-квантов без потери энергии на отдачу называют эффектом Мессбауэра. В настоящий момент это явление называют и эффектом Мессбауэра, и ядерным γ-резонансом.

Мессбауэровская фильтрация синхротронного излучения. На основе эффекта Мессбауэра открывается возможность выделения из непрерывного спектра синхротронного излучения (см. п. 9.1.4) высоко монохроматизированного и узко сколлимированного пучка γ-излучения (*мессбауэровская фильтрация синхротронного излучения*). Это открывает широкие перспективы расширения числа изотопов различных химических элементов, на кото-

рых возможно выполнение мессбауэровских исследований. Дело в том, что хотя у многих изотопов имеются низко лежащие возбужденные ядерные уровни, в принципе допускающие наблюдение на них эффекта Мессбауэра, однако не для всех из них удается создать источник излучения, пригодный для проведения экспериментов. Препятствием здесь часто оказывается отсутствие удобных цепочек радиоактивных распадов, обладающих достаточно продолжительным для проведения экспериментов временем жизни, предпоследним звеном которых является образование нужного ядра в низко лежащем возбужденном состоянии. Метод мессбауэровская фильтрация синхротронного излучения снимает эту проблему источника, так как для его реализации достаточно иметь нужный изотоп с подходящим для мессбауэровских исследований уровнем только в основном состоянии. Число ядер – «кандидатов» на попадание в разряд мессбауэровских изотопов таким методом вполне сопоставимо с числом изотопов, на которых эффект Мессбауэра наблюдается в настоящее время.

11.2.1. Физические принципыэффекта Мессбауэра

В эффекте Мессбауэра при испускании γ-кванта, возникающего за счет перехода ядра с возбужденного уровня на основной, энергия γ-кванта не всегда равна энергии перехода. В ряде случаев часть энергии перехода может быть потеряна на возбуждение фононов. Вероятность испускания фотонов в кристаллах без возбуждения фононов зависит от свойств кристалла и от температуры. Так как имеется вероятность испускания фотонов без потери энергии на отдачу и без потери энергии на возбуждение фононов стало возможным осуществить резонансное поглощение γ-излучения в твердых телах без компенсации потерь энергии. Таким образом, и в источнике излучения и в поглотителе имеется вероятность испускания и поглощения фотонов с энергией равной энергии перехода ядерных уровней, то есть происходит резонансное испускание и поглощение фотонов. Чтобы заметить это явление резонансного поглощения необходимо разрушить резонансное поглощение. Это можно сделать за счет изменения энергии γ-излучения; увеличить ее или уменьшить на значение, соответствующего энергии нескольких ширин линий. Увеличить или уменьшить энергию фото-

нов можно с помощью эффекта Доплера – перемещать источник излучения с определенной скоростью. Для этого требуются скорости перемещения источника всего несколько миллиметров в секунду. Схема эксперимента показана на рис. 11.14.

Рис. 11.14. Схема мессбауэровского эксперимента (*S* – источник γ-излучения, *IS* – изомерный сдвиг, *QS* – квадрупольное расщепление)

В эксперименте по наблюдению эффекта Мессбауэра нет необходимости компенсировать потери энергии на отдачу. Как указано выше, вследствие того, что отдача воспринимается всем кристаллом, потери энергии на отдачу равны нулю. Если атомы источника и поглотителя находятся в одинаковых химических состояниях, то энергии испускаемого и поглощаемого фотонов равны, и для наблюдения эффекта необходимо разрушить резонанс, путем изменения энергии фотона за счет эффекта Доплера. Для этого перемещают источник относительно поглотителя. При совпадении энергий переходов ядер из возбужденного состояния в основное в источнике и поглотителе происходит резонансное поглощение, а при разнице в энергиях переходов за счет эффекта Доплера резонансное поглощение снижается и исчезает совсем.

При регистрации прошедшего излучения в момент резонанса наблюдается максимальное снижение потока прошедших фотонов, при несовпадении энергии фотонов с энергией ядерных переходов наблюдается максимальное пропускание фотонов. Так как ширина линии на полувысоте составляет несколько долей миллиметра, то

уже при небольших скоростях (несколько мм/с) резонанс нарушается, и детектор регистрирует постоянный поток фотонов.

Ядро после поглощения фотона через некоторое время (~10^{-8} с) переходит в основное состояние, и этот переход сопровождается испусканием рассеянного вторичного излучения. В рассеянном излучении есть фотоны с энергией ядерного перехода, характеристическое рентгеновское излучение, электроны конверсии и оже-электроны, которые можно регистрировать. При регистрации характеристического рентгеновского излучения, и электронов можно проводить послойный анализ исследуемого образца. Полученный спектр в режиме пропускания в качестве примера также представлен на рис. 11.14.

11.2.2. Экспериментальные и теоретические основы мессбауэровской спектроскопии

Квантовая природа эффекта Мессбауэра. При отсутствии резонансного поглощения ослабление узкого моноэнергетического пучка γ-лучей веществом описывается известным выражением $N = N_0 \exp(-\mu x)$, где N_0, N – число падающих и прошедших фотонов, соответственно, $[x]$ может выражаться в см, г/см^2. Основные процессы взаимодействия при низких энергиях: фотоэффект, комптоновское рассеяние, томсоновское рассеяние. Сечения указанных взаимодействий малы. Ядерный γ-резонансный процесс дает существенный вклад в поглощение и рассеяние фотонов, но в очень узкой области энергий:

$$N = N_0 e^{-\mu x} \cdot e^{-\sigma(x,E)}, \qquad (11.44)$$

где значение σ может быть больше μ более чем на 2 порядка.

Для выявления сущности эффекта Мессбауэра рассмотрим формы линий испускания и поглощения. Линии испускания и поглощения γ-излучения имеют лоренцову форму и описываются известной формулой

$$J(\nu) = \frac{\wp}{2\pi} \frac{h\nu d\nu}{(\nu - \nu_0) + \wp^2/4},$$

где $\wp = \Gamma / h$ – константа затухания, Γ – ширина линии на полувысоте, ν – частота (рис. 11.15).

Ширина линии $\Gamma \sim \hbar/\tau$ зависит от времени жизни возбужденного уровня τ. Для ядер железа-57 это время $\tau \sim 10^{-8}$ с, а ширина $\Gamma \sim 10^{-8}$ эВ, что соответствует скорости 0,097 мм/с.

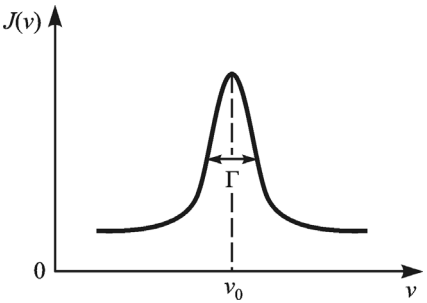


Рис. 11.15. Форма линии испускания, ν_0 – наиболее вероятная частота

Резонансные фотоны, вылетевшие из ядра источника и поглощенные ядрами поглотителя, вызывают переход ядер поглотителя в возбужденное состояние. Возникающее возбужденное состояние распадается со временем $\tau \sim \hbar/\Gamma$ ($\sim 10^{-8}$ с) в исходное состояние либо испуская γ-квант, либо электрон конверсии. В первом случае имеем резонансное рассеяние, во втором – поглощение.

Схема поглощения фотонов ядрами и перехода в основное состояние с испусканием различных видов частиц показана на рис. 11.16. Как видно на рисунке, из 100 поглощенных фотонов

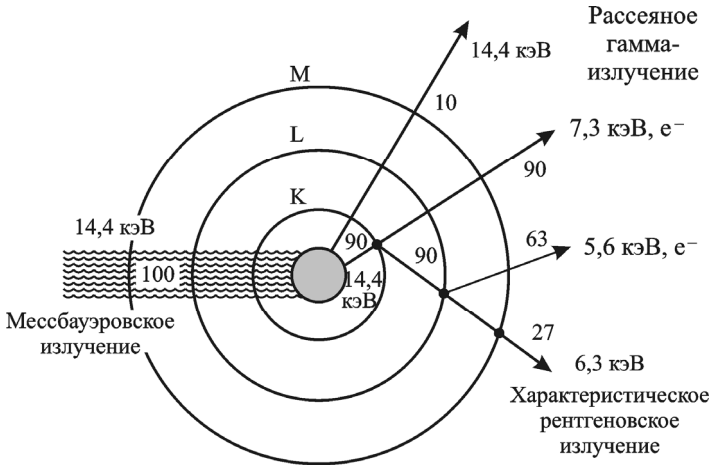


Рис. 11.16. Схема процессов взаимодействия мессбауэровского излучения ^{57}Co с ядрами поглотителя при поглощении ядром 100 фотонов

только 10 фотонов рассеиваются. Рассеивание происходит в 4π геометрию. В 90 % случаев переход в основное состояние происходит за счет испускания конверсионных электронов (7,3 кэВ) и электронов Оже (5,6 кэВ). Вылет конверсионных электронов сопровождается испусканием характеристического рентгеновского излучения, составляющего 27 % от числа поглощенных фотонов.

Таким образом, при регистрации рассеянного излучения предпочтительнее регистрировать характеристическое рентгеновское излучение, чем рассеянное γ-излучение, так как число фотонов характеристического рентгеновского излучения больше примерно в три раза, чем рассеянных фотонов γ-излучения.

Сечения рассеяние и поглощения описываются *формулой Брейта–Вигнера*:

$$\sigma(E) = \frac{\Gamma^2}{4} \frac{\sigma_0}{\left(E - E_0\right)^2 + \Gamma^2/4}, \qquad (11.45)$$

где $\sigma_0 = \sigma(E_0)$ – максимальное резонансное сечение при $E = E_0$, E_0 – энергия перехода ядра, E – энергия γ-излучения, причем в случае рассеяния

$$(\sigma_0)_s = 2\pi\lambda^2 \frac{2I_в + 1}{2I_0 + 1} \cdot \frac{\Gamma_\gamma^2}{\Gamma^2}, \qquad (11.46a)$$

в случае поглощения

$$(\sigma_0)_a = 2\pi\lambda^2 \frac{2I_в + 1}{2I_0 + 1} \cdot \frac{\Gamma_\gamma}{\Gamma}, \qquad (11.46б)$$

или

$$(\sigma_0)_a = 2\pi\lambda^2 \frac{2I_в + 1}{2I_0 + 1} \cdot \frac{1}{1+\alpha}, \qquad (11.47)$$

где $I_в$, I_0 – спины ядер в возбужденном и основном состояниях, соответственно, $\alpha = \Gamma/\Gamma_\alpha$ – коэффициент внутренней конверсии, Γ_γ – радиационная ширина, Γ_α – ширина перехода с электроном конверсии, $\Gamma = \Gamma_\gamma + \Gamma_\alpha$ –полная ширина. Множитель $\frac{1}{1+\alpha} = \frac{\Gamma_\gamma}{\Gamma}$ характеризует вероятность того, что переход из возбужденного состояния в

основное осуществляется посредством излучения γ-кванта, а не электрона конверсии.

Так как излучение немоноэнергетическое, то используют эффективное сечение: $\sigma_{эф} = \sigma_0 (\Gamma_\gamma / 2\Gamma)$.

Испускание и поглощение γ-квантов в кристаллах, состоящих из набора осцилляторов. При испускании ядром фотона, возникающего при переходе из возбужденного состояния в основное, энергия фотона меньше энергии перехода за счет потери энергии на отдачу и возбуждение фононов в кристаллической решетке. Таким образом:

$$E_\gamma = E_0 - E_R - E_m . \qquad (11.48)$$

Считая, что отдача воспринимается всем кристаллом, $E_R = E_\gamma^2 / (2mc^2) = 0$, потери энергии могут быть обусловлены только возбуждением фононов в кристаллической решетке. Существует вероятность того, что испускание или поглощение фотона произойдет без потери энергии на возбуждение фононов. В случае дебаевской модели относительная интенсивность линии дается выражением:

$$f' = \mathrm{e}^{-2w}, \quad \text{где} \quad 2w = \frac{6E_R}{\kappa\theta_\mathrm{D}} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_\mathrm{D}} \right)^2 \int_0^{\theta_\mathrm{D}/T} \frac{x\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{-x} - 1} \right], \qquad (11.49)$$

w – *фактор Дебая–Валлера*, E_R – энергия отдачи, θ_D – температура Дебая.

Вероятность безотдачного испускания f (или поглощения f'), определяемая в дебаевском приближении вышеприведенным выражением (11.49), совпадает с выражением для температурного фактора Дебая–Валлера, известного из брэгговского когерентного рассеяния рентгеновских лучей. При когерентном рассеянии на угол α интенсивность J интерференционных максимумов убывает с повышением температуры по закону: $J = J_0 \exp(-2w)$, где J_0 – интенсивность линии, соответствующей решетке из закрепленных атомов. Выражение (11.49) совпадает с последним уравнением с точностью до множителя $2\sin^2(\alpha/2)$. Вклад в брэгговское рассеяние дает только рассеяние фотонов без передачи энергии решетке.

При $T << \theta_D$
$$2w = \frac{3E_R}{2\kappa\theta_D}\left[1 + \frac{2\pi}{3}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\right], \qquad (11.50a)$$

при $T >> \theta_D$
$$2w = \frac{6E_R}{\kappa\theta_D}\left(\frac{T}{\theta_D}\right). \qquad (11.50б)$$

Сопоставление экспериментальных данных и расчетных по формулам (11.49) и (11.50) показывает их соответствие. Так для ^{57}Fe (θ_D = 400 К) расчетная вероятность резонансного поглощения при $T = 298$ К $f' = 0{,}80$, а экспериментальное значение $f' = 0{,}74 \pm 0{,}03$.

Рассмотрение резонансного поглощения и испускания фотонов ядрами в кристаллической решетке дает выражение для вероятности испускания или поглощения:
$$f' = \exp\left(-\frac{< x^2 >}{\lambda\!\!\!^{-2}}\right), \qquad (11.51)$$
где $<x^2>$ – средний квадрат смещения мессбауэровских атомов в направлении импульса испущенного кванта, $\lambda\!\!\!^{-2}$ – длина волны резонансного излучения. Выражение (11.51), полученное из классических рассмотрений, совпадает с выражением, полученным из квантовомеханических рассмотрений. Определив вероятность резонансного поглощения f' можно рассчитать амплитуды среднеквадратичных колебаний резонансных атомов, а также температуру Дебая.

11.2.3. Параметры мессбауэровских спектров и их связь с параметрами твердых тел

Параметры, связанные с динамикой кристаллической решетки. К таким параметрам относятся величина эффекта $\varepsilon(0)$, площадь под спектром S, вероятность резонансного испускания γ-излучения источником f, вероятность резонансного поглощения γ-излучения поглотителем f', причем
$$\varepsilon(0) = \int_0^\infty w(E)\left(1 - e^{-\sigma(E)nf'}\right)dE, \qquad (11.52)$$

где

$$\sigma(E)=\sigma_0\frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2+(\Gamma/2)^2},\ \text{а}\quad \sigma_0=\frac{\lambda^2}{2\pi}\frac{2I_{\text{в}}+1}{2I_{\text{о}}+1}\cdot\frac{1}{1+\alpha},\qquad (11.53)$$

λ – длина волны γ-излучения, n – число резонансных ядер на 1 см^2, f' – вероятность резонансного поглощения, $w(E)$ – распределение испускаемых фотонов, интеграл от $w(E)$ должен быть равен вероятности резонансного испускания f.

$$w(E)=f\frac{\Gamma}{2\pi}\cdot\frac{1}{(E-E_0)^2+(\Gamma/2)^2}\quad\text{и}\quad\int_0^\infty w(E)\,\mathrm{d}E=f,\qquad (11.54)$$

$$\varepsilon(0)=\int_0^\infty\frac{f\Gamma}{2\pi}\cdot\frac{1}{(E-E_0)^2+(\Gamma/2)^2}\left(1-\mathrm{e}^{-\frac{\sigma_0 nf'(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2+(\Gamma/2)^2}}\right)\mathrm{d}E.\quad (11.55a)$$

Сделав замену переменных $\dfrac{E-E_0}{\Gamma/2}=x,\ \dfrac{\mathrm{d}E}{\Gamma/2}=\mathrm{d}x$, $-\infty<x<\infty$, получим:

$$\varepsilon(0)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f}{\pi}\left(1-e^{-\frac{\sigma_0 nf'}{1+x^2}}\right)\mathrm{d}x.\qquad (11.55б)$$

Введя величину $C_{\text{a}}=\sigma_0 nf'$, называемую эффективной толщиной, и вычислив интеграл путем замены переменных, получим выражение:

$$\varepsilon(0)=f\left[1-\mathrm{e}^{-\frac{C_{\text{a}}}{2}}\mathbf{I}_0\left(\frac{C_{\text{a}}}{2}\right)\right],\qquad (11.55в)$$

где $\mathbf{I}_0$ – модифицированная функция Бесселя 1-го рода нулевого порядка от действительного аргумента. Формула (11.55в) позволяет теоретически рассчитать значение величины эффекта в резонансе для любых значений эффективной толщины образца равной произведению толщины образца по резонансным ядрам, значения вероятности резонансного поглощения и сечения σ_0.

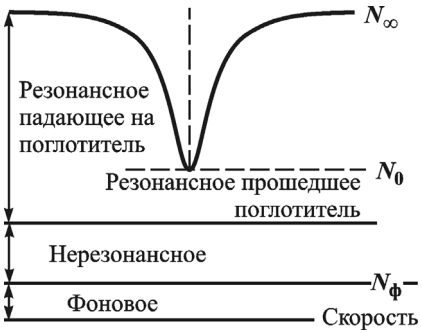


Рис.11.17. Вид спектра с фоном и нерезонансным излучением

Обычно наряду с резонансным излучением в источнике присутствует постороннее излучение: вторичное излучение, возникающее в основном за счет Комптон-эффекта, нерезонансное, возникающее вследствие потери энергии на возбуждение фононов в источнике и др. Экспериментальный спектр показан на рис. 11.17. Видно, что детектор регистрирует прошедшее через поглотитель фоновое, нерезонансное и резонансное излучение. Чтобы провести такой учет нерезонансного излучения вместо f используют величину $æf$, называемую каппа-эф, где æ дает относительную долю резонансных фотонов в спектре γ-излучения. Таким образом, относительное поглощение фотонов – величина эффекта – имеет вид

$$\varepsilon(0) = æ f \left[1 - e^{-\frac{C_a}{2}\left(\frac{C_a}{2}\right)} \right], \qquad (11.56)$$

Вид полученной теоретической кривой ($C_s = 0–2{,}0$) показан на рис. 11.18.

Из экспериментального спектра определяем величину эффекта:

$$\varepsilon(0) = \frac{\left(N_\infty - N_ф\right) - \left(N_0 - N_ф\right)}{N_\infty - N_ф} = \frac{N_\infty - N_0}{N_\infty - N_ф}, \qquad (11.57)$$

где N_∞ – число импульсов в отсутствии резонанса; N_0 – число импульсов в максимуме резонанса; $N_ф$ – фоновое излучение, которое вычисляют по формуле $N_ф = k_ф N_\infty$ (определив предварительно коэффициент фона $k_ф$). Для этого получают экспериментальные спектры образца при больших скоростях движения без фильтра и с фильтром (из медной фольги толщиной 100 мкм или алюминиевой пластины толщиной 3 мм) за одинаковые интервалы времени. В каналах, где фактически отсутствует резонансное поглощение, вы-

числяют средние значения N_∞ для двух спектров и коэффициент $k_\text{ф}$ вычисляют как отношение N_∞ для спектра с фильтром и без фильтра. Тогда

$$\varepsilon(0) = \frac{N_\infty - N_0}{N_\infty\left(1 - k_\text{ф}\right)}. \qquad (11.58)$$

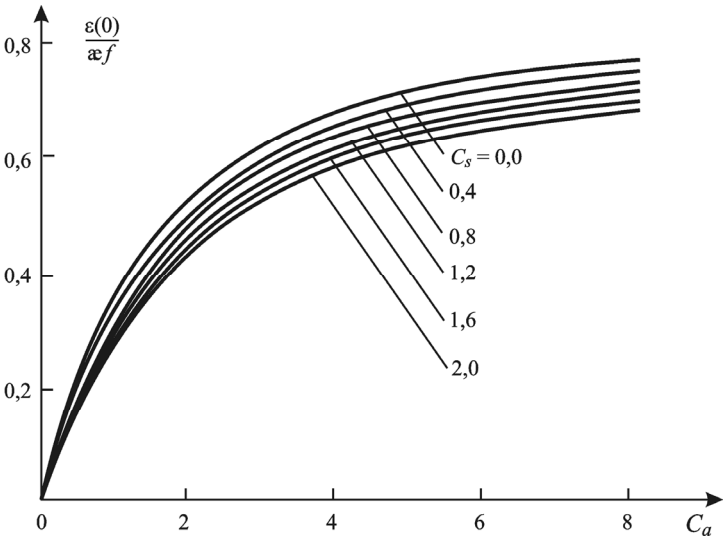


Рис. 11.18. Зависимость величины эффекта от C_a при разных эффективных толщинах источника C_s

После вычисления величины эффекта ε(0) по графику зависимости $\varepsilon(0)/æf = \boldsymbol{f}(C_a)$ (рис. 11.18) определяют значение C_a по зависимости $C_\text{a} = \sigma_0 f' n$ вычисляют f' или количество резонансных атомов n. При определении значения C_a выбирают кривую, которая соответствует значению $C_\text{s} = n_s f \sigma_0$. В настоящий момент, как правило, изготавливают источники излучения у которых $C_\text{s} \approx 0$.

Как видно на рис. 11.18, зависимость $\varepsilon(0) \sim \boldsymbol{f}(C_\text{a})$ входит в насыщение и поэтому при больших толщинах возможна большая ошибка определения C_a. Кроме того, при вибрациях ширина линии может уширяться, и это также приводит к погрешностям определе-

ния C_a. В большинстве случаев значение C_a определяют из зависимости относительной площади спектра от C_a. Площадь спектра вычисляют по формуле

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon, \qquad (11.59)$$

где $\varepsilon(\upsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} æf \dfrac{1}{\left[E - E_0\left(1+\upsilon/c_0\right)\right]^2 + (\Gamma/2)^2}\left(1 - \mathrm{e}^{-\sigma(E)f'n}\right)\mathrm{d}E.$

Вычисление интеграла дает выражение для площади

$$\mathrm{S} = æf\Gamma\frac{\pi}{2}C_a\mathrm{e}^{-\frac{C_a}{2}}\left\{\mathbf{I}_0(C_a/2) + \mathbf{I}_1(C_a/2)\right\}, \qquad (11.60)$$

где $\mathbf{I}_1(C_a/2)$ – модифицированная функция Бесселя первого рода первого порядка от действительного аргумента.

Для определения C_a построены теоретические зависимости, показанные на рис. 11.19, где $\beta = \Gamma_{экс}/\Gamma_{ест}$ – отношение экспериментальной ширины линии к естественной.

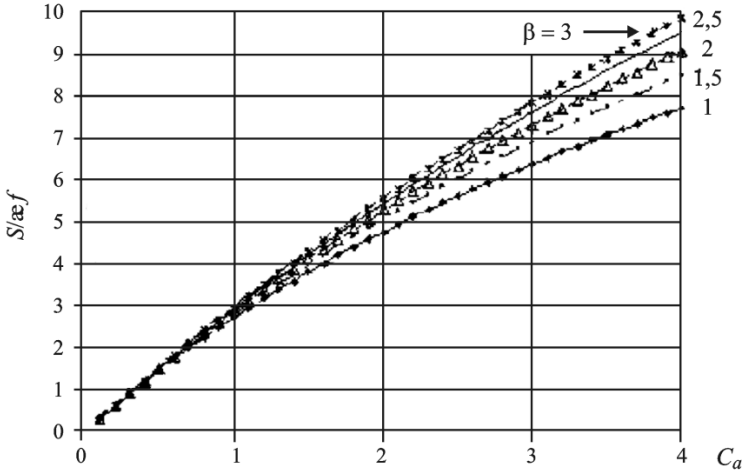


Рис. 11.19. Зависимость площади спектра S от C_a

Значение $æf$ для мессбауэровского источника определяют из специального эксперимента, например, с помощью черного погло-

тителя или материала с известным f' и известной толщины. Из экспериментального спектра определяют площадь под линией искомой фазы, экспериментальную ширину линии, вычисляют значение $\beta = \Gamma_{\text{экс}}/\Gamma_{\text{ест}}$ и по графику $S/æf = \boldsymbol{f}(C_a)$ (см. рис. 11.19) получают значение C_a. Далее по формуле $C_a = \sigma_0 f' n$ определяют либо значение f', либо значение n. Обычно толщину образцов определяют в г/см^2. Так как

$$n = \frac{N_A\,(1/\text{моль})\,x(\text{г/см}^2)}{M\,(\text{г/моль})},$$

где N_A – число Авогадро, M – атомная масса, то с учетом того, что, для железа $\sigma_0 = 2{,}566 \cdot 10^{-18}$ см^2 получим

$$C_a = \sigma_0\, n\, f' = \frac{2{,}566 \cdot 10^{-18}\ 6{,}023 \cdot 10^{23}\ x(\text{г/см}^2)}{55{,}86} f'. \qquad (11.61)$$

Расчеты по формуле (11.61) дают более упрощенные выражения для определения f' и количества резонансных ядер x:

для железа

$$C_a = 27667\, f'\, x\ (\text{г/см}^2), \qquad (11.62)$$

для олова

$$C_a = 7300\, f'\, x\ (\text{г/см}^2). \qquad (11.63)$$

Так как линия мессбауэровского спектра имеет лоренцову форму (см. рис. 11.15, формулу (11.45)), можно легко вычислить связь между площадью под спектром и величиной эффекта

$$S = \pi \cdot (\Gamma/2) \cdot \varepsilon(0) \cdot 20{,}5 = 32{,}2 \cdot \Gamma \cdot \varepsilon(0). \qquad (11.64)$$

Таким образом, по вышеприведенным формулам и графическим зависимостям, определив величину эффекта или площадь под линией спектра, фон, æf источника, можно вычислить или содержание резонансных атомов в данной фазе или вероятность резонансного поглощения. Для уменьшения влияния насыщения целесообразно вычисления производить для одиночных линий. Например, в случае, если спектр фазы или соединения имеет разрешенное квадрупольное расщепление, то все вычисления необходимо произво-

дить для одной линии спектра и в конце вычислений полученное значение увеличить в два раза. В случае линий с магнитным расщеплением вес отдельной линии определяется с учетом номера линии и угла между направлением магнитного поля на ядрах и направлением распространения гамма-излучения.

Параметры мессбауэровского спектра, связанные с электронным строением вещества. К таким параметрам относятся *изомерный (химический) сдвиг*, обозначаемый символом δ или сочетанием символов *IS*, и *квадрупольное расщепление*, обозначаемое как ΔE или *QS*.

Для понимания сущности изомерного сдвига и квадрупольного расщепления и их связи с электронным строением вещества рассмотрим энергию электростатического взаимодействия заряда ядра *Ze* с окружающими его электрическими зарядами. Эта энергия может быть представлена в виде уравнения

$$W_e = \int \rho(x_1, x_2, x_3)\, U(x_1, x_2, x_3)\, \mathrm{d}V\,, \qquad (11.65)$$

где $\rho(x_1, x_2, x_3)$ – плотность заряда ядра в точке с координатами $x_1,\ x_2,\ x_3$ $U(x_1, x_2, x_3)$ – потенциал, создаваемый в точке с координатами x_1, x_2, x_3 всеми электрическими зарядами, окружающими ядро. Начало координат находится в центре симметрии ядерного заряда, интегрирование проводится по всему объему V заряда.

Таким образом, полная энергия W_e ядра в веществе должна отличаться от полной энергии «голого ядра». Так как размер ядра много меньше размеров атома, расстояний между электронами атома и между ионами в твердом теле, то $U(x_1, x_2, x_3)$ можно представить в виде суммы нескольких членов ряда по степеням $x_1,\ x_2,\ x_3$ в окрестности точки $x_1 = x_2 = x_3 = 0$:

$$\begin{aligned} U(x_1, x_2, x_3) &= U(0,0,0) + \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x_\alpha}\right)_0 x_\alpha + \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{3}\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}x_\alpha^2}\right)_0 x_\alpha^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta=1}^{3}\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}x_\alpha \mathrm{d}x_\beta}\right)_0 x_\alpha x_\beta\,; \end{aligned} \qquad (11.66)$$

$$W_e = \int \rho(x_1, x_2, x_3) U(0,0,0) \mathrm{d}V + \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x_\alpha} \right)_0 \int \rho(x_1, x_2, x_3) x_\alpha \mathrm{d}V + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}x_\alpha^2} \right)_0 \int \rho(x_1, x_2, x_3) x_\alpha^2 \mathrm{d}V, \tag{11.67}$$

где $$\int \rho(x_1, x_2, x_3) U(0,0,0) \mathrm{d}V = ZeU(0,0,0), \tag{11.68}$$

$\int \rho(x_1, x_2, x_3) x_\alpha \mathrm{d}V = 0$, так как электрический заряд не имеет дипольного момента и

$$\sum_{\alpha \neq \beta}^{3} \left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}x_\alpha \mathrm{d}x_\beta} \right)_0 x_\alpha x_\beta = 0$$

обеспечивается выбором осей. Все нечетные мультиполи равны нулю. Исходя из вышеизложенного, получим

$$W_e = Ze\ U(0,0,0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}x_\alpha^2} \right)_0 x_\alpha^2 \mathrm{d}V. \tag{11.69}$$

Принимая во внимание, что $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ и $\sum \frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}x_\alpha^2} = 4\pi e |\Psi(0)|^2 = 4\pi\sigma$, где $\Psi(0)$ – волновая функция внешнего заряда, σ – внешний по отношению к ядру заряд, сконцентрированный в точке $x_\alpha = 0$, получим

$$W_e = ZeU(0,0,0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}x_\alpha^2} \right) \int \rho(x_1, x_2, x_3) \left(x_\alpha^2 - \frac{r^2}{3} + \frac{r^2}{3} \right) \mathrm{d}V = \\ = ZeU(0,0,0) + \frac{1}{2} 4\pi e |\psi(0)|^2 \int \rho(x_1, x_2, x_3) \frac{r^2}{3} \mathrm{d}V + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}x_\alpha^2} \right) \int \rho(x_1, x_2, x_3) \left(\frac{3x_\alpha^2 - r^2}{3} \right) \mathrm{d}V = ZeU(0,0,0) + \\ + \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 Ze < r^2 > + \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^{3} \left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}x_\alpha^2} \right) \int \rho(x_1, x_2, x_3) \left(3x_\alpha^2 - r^2 \right) \mathrm{d}V. \tag{11.70}$$

Первый член в формуле (11.70) представляет энергию взаимодействия заряда точечного ядра с электрическим полем в этой точке, второй член энергию взаимодействия заряда сферического ядра конечных размеров и третий член – энергию взаимодействия заряда несферического ядра с градиентом электрического поля в месте расположения ядра. Вследствие того, что значения энергии этих взаимодействий сопоставимы с шириной линии мессбауэровского спектра, эти взаимодействия могут вызвать заметные сдвиги линий и их можно определять из мессбауэровского спектра. Эти взаимодействия приводят к *изомерному* (*химическому*) *сдвигу* и *квадрупольному расщеплению* линий спектра. Рассмотрим эти параметры спектров.

Изомерный сдвиг. Согласно уравнению (11.70) энергия ядерного уровня в результате взаимодействия электрического заряда конечных размеров с электронным облаком, перекрывающим ядро, смещается на величину $\delta W = 2/3\,\pi e\left|\psi(0)\right|^2 Ze < r^2 >$ по сравнению с энергетическим уровнем точечного ядра. Это показано на рис. 11.20,*а*, а вид спектра на рис. 11.20,*б*.

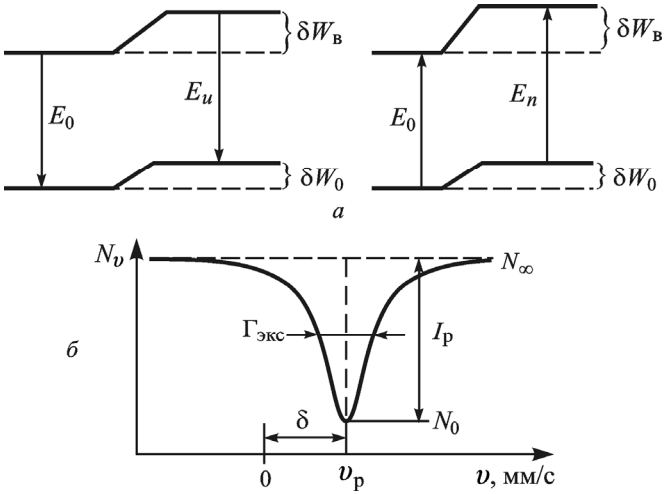


Рис. 11.20. Схема переходов между уровнями голого ядра и ядра в окружении зарядов окружающих атомов (*а*) и вид спектра с изомерным сдвигом δ (*б*) ($E_и$ – энергия перехода в источнике, $E_п$ – в поглотителе, δW_0 – сдвиги энергии в основном и $\delta W_в$ – возбужденном состояниях)

В соответствии с рис. 11.20,*а* энергия перехода ядра из возбужденного состояния в основное в источнике равна:

$$E_{\text{и}} = E_0 + 2/3\,\pi e\left|\psi_{\text{и}}(0)\right|^2 Ze < r_{\text{в}}^2 > - 2/3\,\pi e\left|\psi_{\text{и}}(0)\right|^2 Ze < r_{\text{о}}^2 > = \\ = E_0 + 2/3\,\pi Ze^2\left|\psi_{\text{и}}(0)\right|^2 Ze\left[< r_{\text{в}}^2 > - < r_{\text{о}}^2 >\right], \quad (11.71a)$$

где индекс «и» означает – источник, «п» – поглотитель, «о» – основное состояние, «в» – возбужденное состояние.

Энергия перехода из основного состояния в возбужденное в ядре источника в соответствии с рис. 11.20, *а* равна

$$E_{\text{п}} = E_0 + 2/3\,\pi e\left|\psi_{\text{п}}(0)\right|^2 Ze < r_{\text{в}}^2 > - 2/3\,\pi e\left|\psi_{\text{п}}(0)\right|^2 Ze < r_{\text{о}}^2 > = \\ = E_0 + 2/3\,\pi Ze^2\left|\psi_{\text{п}}(0)\right|^2\left[< r_{\text{в}}^2 > - < r_{\text{о}}^2 >\right]. \quad (11.71б)$$

Разность энергий переходов

$$\delta = E_{\text{и}} - E_{\text{п}} = 2/3\,\pi Ze^2\left[< r_{\text{в}}^2 > - < r_{\text{о}}^2 >\right]\left\{\left|\psi_{\text{и}}(0)\right|^2 - \left|\psi_{\text{и}}(0)\right|^2\right\}. \quad (11.71в)$$

Учитывая, что $<r^2> = 3/5R^2$, где R – зарядовый радиус ядра, получим

$$\delta = 2/3\,\pi Ze^2\left(R_{\text{в}}^2 - R_{\text{о}}^2\right)3/5\left\{\left|\psi_{\text{и}}(0)\right|^2 - \left|\psi_{\text{п}}(0)\right|^2\right\}. \quad (11.71г)$$

Учитывая, что $R_{\text{в}}^2 - R_{\text{о}}^2 = \left(R_{\text{в}} - R_{\text{о}}\right)\left(R_{\text{в}} + R_{\text{о}}\right) = \Delta R \cdot 2R$, так как $R_{\text{в}} \approx R_{\text{о}} = R$, получим

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Ze^2\, R^2\, \frac{\Delta R}{R}\left\{\left|\psi_{\text{и}}(0)\right|^2 - \left|\psi_{\text{п}}(0)\right|^2\right\}. \quad (11.72)$$

Разность энергий переходов (11.72) вызывает смещение линий мессбауэровского спектра (см. рис. 11.20). Это смещение называют изомерным (химическим) сдвигом.

Анализ формулы (11.72) показывает, что изомерный сдвиг зависит от произведения двух сомножителей: 1) изменения размера ядра при переходе из возбужденного состояния в основное (ядерный фактор); 2) разности плотностей электронов на ядрах источника и поглотителя, т.е. от разности валентного состояния резонансных атомов в источнике и поглотителе (химический фактор). Поэтому изомерный сдвиг часто называют химическим сдвигом. Изомерный сдвиг позволяет оценивать плотность электронов на ядре, т.е. судить о валентном состоянии резонансных атомов. Принятая единица измерения изомерного сдвига – мм/с. За нулевое значение при-

нято считать центр спектра α-железа для железосодержащих образцов и соединения SnO_2 для оловосодержащих образцов.

Квадрупольное расщепление. В уравнении (11.70) показано, что при наличии градиента электрического поля на ядре и несферического распределения заряда ядра, характеризуемого квадрупольным моментом, энергия взаимодействия описывается как

$$W_q' = \frac{1}{6}\sum_{\alpha=1}^{3}\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}x_\alpha^2}\right)_0 \int \rho\left(x_1, x_2, x_3\right)\left(3x_\alpha^2 - r^2\right)\mathrm{d}V. \qquad (11.73)$$

Известно, что тензор градиента электрического поля описывается тремя компонентами ($\sum U_{aa} = U_{xx} + U_{yy} + U_{zz}$, где символом U_{aa} обозначается двойная производная). Если электрическое поле в районе расположения ядра обладает кубической симметрией U_{xx}= $=U_{yy} = U_{zz}$, $\sum U_{aa} = 0$, то градиент поля равен нулю, и величина $W_q' = 0$. Кроме того, если заряд ядра обладает сферической симметрией $(\rho(x_1, x_2, x_3) = \rho(r))$, тогда квадрупольный момент ядра равен нулю $\left(\int \rho(x_1, x_2, x_3)\,(3x^2 - r^2)\mathrm{d}V = eQ = 0\right)$, т.е. также получим, что $W_q' = 0$.

Можно показать, что в случае аксиальной симметрии, когда два компонента тензора градиента поля равны $U_{xx} = U_{yy} \neq U_{zz} = q$,

$$\int \rho(x_1, x_2, x_3)\,(3z_\alpha^2 - r^2)\mathrm{d}V = e^2Q\frac{3m^2 - I\,(I+1)}{3I^2 - I\,(I+1)}, \qquad (11.74)$$

где eQ – квадрупольный момент ядра в данном энергетическом состоянии. Подставляя выражение (11.74) в формулу (11.73) получим

$$W_q' = \frac{1}{4}U_{zz}\int \rho(x_1, x_2, x_3)\,(3z_\alpha^2 - r^2)\mathrm{d}V, \qquad (11.75a)$$

$$W_q' = \frac{1}{4}\frac{q\,e^2Q[3m^2 - I\,(I+1)]}{3I^2 - I\,(I+1)}, \qquad (11.75б)$$

причем $W_q'(-m) = W_q'(+m)$.

Таким образом, величина смещения уровня равна

$$W_q' = \frac{1}{4}\frac{q\,e^2Q[3m^2 - I\,(I+1)]}{I\,(2I-1)}. \qquad (11.76a)$$

Если $I = m$, то $W_q' = \dfrac{e^2 q\,Q}{4}$ – *константа квадрупольного взаимодействия*. Схема расщепления уровней показана на рис. 11.21, на котором видно, что разность энергий переходов равна

$$\Delta E = 1/2\ U_{zz}\,(0)e^2Q = e^2qQ/2 \qquad (11.76б)$$

и соответствует расщеплению линий спектра *QS,* называемому квадрупольным расщеплением.

В возбужденном состоянии уровень со спином $I = 3/2$ расщепляется на два подуровня, а в основном состоянии вследствие отсутствия квадрупольного момента энергетического расщепления не происходит. Поэтому, если источник имеет только одну линию перехода, наблюдается спектр, состоящий из двух линий. Расстояние между линиями пропорционально градиенту электрического поля.

Градиент электрического поля встречается в некубических решетках и, соответственно, там, где кубическая симметрия распределения зарядов в решетке нарушена (например, при внедрении в решетку железа других атомов), может наблюдаться расщепление линий спектра.

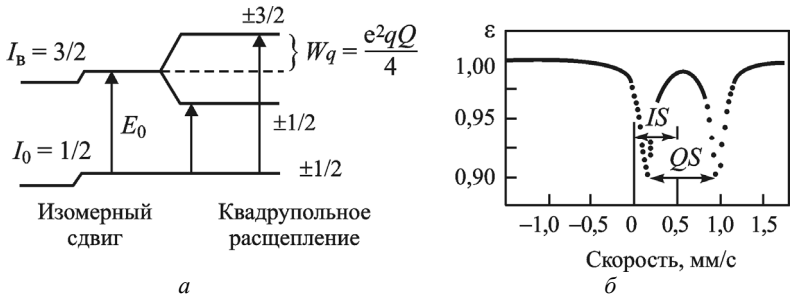


Рис. 11.21. Схема линий перехода ядра (*а*) и вид спектра квадрупольного расщепления (*б*)

Единица измерения квадрупольного расщепления – мм/с. Значения *QS* для железо- и оловосодержащих образцов изменяется в пределах от сотых долей до нескольких мм/с.

Параметры, связанные с магнитным строением вещества. Если атомное ядро обладает отличным от нуля магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$ и находится в магнитном поле $\boldsymbol{H}$, то энергия ядерного состояния E изменяется на величину

$$W_m = -(\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{H}) = -g_I \mu_n H m\,, \qquad (11.77)$$

где m – магнитное квантовое число, $m = -I,\ -I+1,\ \ldots,\ I-1,\ -I$; μ_n – ядерный магнетон Бора, g_I – ядерный g-фактор для уровня со спином I. Для ядер ^{57}Fe спин в возбужденном состоянии $I_в = 3/2$, в основном $I_0 = 1/2$. Возможные переходы между магнитными подуровнями подчиняются принципу Паули $\Delta m = 0, \pm 1$.

Схема расщепления уровней в магнитном поле и теоретические спектры сверхтонкого магнитного расщепления показаны на рис. 11.22. При отсутствии квадрупольного расщепления расстояния между пиками *1 – 2* и *5 – 6* равны (см. рис. 11.22,*б*), а при наличии квадрупольного расщепления – не равны и зависят от значения величины градиента поля.

Значения магнитных полей вычисляются по разности энергий между *1* и *6* переходами, а также между *2* и *4* или *3* и *5* переходами. Разность энергий между *1* и *6* переходами по формуле (11.77) с учетом проекций спина и ядерного g-фактора для данного уровня определяются выражением

$$\begin{aligned}\Delta E_{6\text{-}1} &= \left\{E_0 + \left[g_в\,(3/2) + g_о\,(1/2)\right]\mu_n H\right\} - \\ &- \left\{E_0 - \left[g_в\,(3/2) + g_о\,(1/2)\right]\mu_n H\right\} = (3g_в + g_о)\mu_n H.\end{aligned} \qquad (11.78)$$

Связь между изменением энергии гамма-излучения и скоростью относительного перемещения источника и поглотителя определяется выражением $\upsilon = c_0(\Delta E/E)$. Поэтому связь между разностью скоростей первого и шестого пика спектра $\upsilon_{6\text{-}1}$ и значением величины магнитного поля выразиться формулой:

$$\upsilon_{6\text{-}1} = c_0(3g_в + g_о)H\mu_n/E_0\,, \qquad (11.79а)$$

откуда

$$H = \frac{E_0}{c_0\left(3g_в + g_о\right)\mu_n}\upsilon_{6\text{-}1}\,. \qquad (11.79б)$$

Подставив значения величин входящих в (11.79 б), получим для ядер железа ($g_в = 0{,}102$, $g_о = 0{,}1806$, $\mu_n = 3{,}15 \cdot 10^{-12}$)

$$H = \frac{14400}{3\cdot 10^{13}(3\cdot 0{,}102 + 0{,}1806)3{,}15\cdot 1-^{-12}}\mu_n \upsilon_{6\text{-}1} = 3{,}13\cdot 10^4 \upsilon_{6\text{-}1}\ \text{Э}.$$

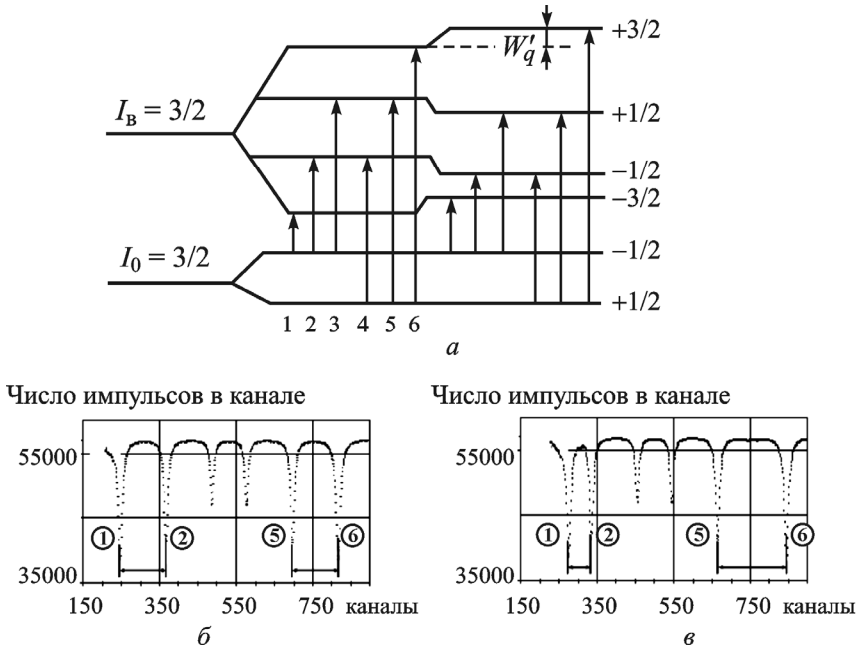


Рис. 11.22. Сверхтонкое магнитное расщепление уровней ядра в магнитном поле (*а*) при отсутствии (слева) и при наличии (справа) квадрупольного расщепления, вид спектра при отсутствии (*б*) и при наличии (*в*) квадрупольного расщепления

Размерности входящих величин в последнюю формулу H – эрстед (Э), скорости света и разности скоростей пиков *1* и *6* – мм/с, ядерного магнетона – эВ/Э, E_0 – эВ.

Для других переходов справедливы выражения

$$\upsilon_{2\text{-}4} = \upsilon_{3\text{-}5} = (c_0 / E_0) g_0 \mu_n H \quad \text{и} \quad H = 8{,}45\cdot 10^4 \upsilon_{2\text{-}4}\ \text{Э}.$$

При одновременном воздействии магнитного поля и градиента электрического поля полный гамильтониан $\hat{H} = \hat{H}_\mu + \hat{H}_Q$. Изменение энергии

$$W = -g_I \mu_n m H + \frac{e^2 q Q}{4I(2I+1)}[3m^2 + I(I+1)]. \qquad (11.80)$$

Схема расщепления уровней в магнитном поле при наличии квадрупольного взаимодействия показана на рис. 11.22,*а* правая часть.

В этом случае параметры спектров определяются следующим образом:

квадрупольное расщепление

$$\Delta E = \frac{\upsilon_{1\text{-}2} - \upsilon_{5\text{-}6}}{2}; \qquad (11.81a)$$

изомерный сдвиг

$$\delta = \frac{\upsilon_1 + \upsilon_2 + \upsilon_5 + \upsilon_6}{4}. \qquad (11.81б)$$

Для определения положения линий, которые на спектре разрешены не четко из-за наложения линий спектра других фаз можно использовать ядерные инварианты, которые легко вычисляются, с помощью разности скоростей между пиками:

$$\upsilon_{23} = \upsilon_{45} = g_в \mu_n H \quad \text{и} \quad \upsilon_{24} = \upsilon_{35} = g_0 \mu_n H; \qquad (11.82a)$$

$$\frac{\upsilon_{24}}{\upsilon_{45}} = 1,75; \quad \frac{\upsilon_{16}}{\upsilon_{24}} = 2,71; \quad \frac{\upsilon_{16}}{\upsilon_{23}} = 4,74; \quad \frac{\upsilon_{16}}{\upsilon_{45}} = 4,74. \qquad (11.82б)$$

Используя эти инварианты, можно найти положения центров линий магнитных фаз, которые на спектре не проявляются или проявляются нечетко.

11.2.4. Особенности методики регистрации характеристического рентгеновского излучения и электронов конверсии

Как показано выше, переход возбужденного ядра поглотителя в основное состояние сопровождается характеристическим рентгеновским излучением, испусканием электронов конверсии и оже-электронов. В зависимости от угла регистрации рентгеновского излучения ^{57}Fe (6,3 кэВ) можно получать информацию с толщин от 2 до 10 мкм. Для регистрации рентгеновского излучения используют промышленные детекторы типа СИ11Р или проточный детек-

тор, в котором в качестве катода используют сам образец, а в качестве анода – тонкую проволоку (10÷100 мкм). В качестве газа используют смесь чистого аргона с 5 % метана.

При *регистрации электронов конверсии* и оже-электронов можно получить информацию с глубин до 0,3 мкм для ^{57}Fe и до 1,3 мкм для ^{119}Sn. Для регистрации конверсионных электронов и оже-электронов, как правило, используют пропорциональный проточный детектор, схема которого показана на рис. 11.23.

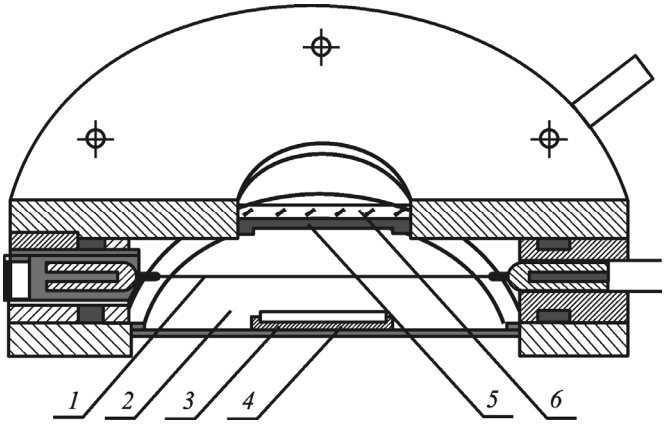


Рис. 11.23. Схематический вид
газоразрядного пропорционального детектора электронов для КЭМС:
1 – анод; *2* – чувствительный объем, заполненный газовой смесью,
3 – катод (исследуемый образец); *4* – бериллиевая пластина выходное окно);
5 – входное окно; *6* – фильтр рентгеновского излучения

В таком детекторе поглотитель помещается внутрь его камеры и является катодом. Вблизи поглотителя на расстоянии 5 мм в плоскости, параллельной образцу, на изоляторах закрепляется одна или несколько тонких вольфрамовых проволочек – анодов (10–100 мкм). Между катодом и анодом создается разность потенциалов 0,6–1,5 кВ. Камера детектора заполняется рабочим газом при давлении ~1,0 атм., представляющим чаще всего смесь инертного газа гелия с гасящей добавкой 4–8 % метана. Для замены отработанного газа смесь постоянно обновляется путем протока газа через рабочую камеру.

Вылетевший из поверхности поглотителя электрон теряет энергию на ионизацию и возбуждение молекул рабочего газа, в результате чего создаются электронно-ионные пары, количество которых пропорционально первоначальной энергии электрона. В неоднородном электрическом поле рабочего объема детектора положительные ионы дрейфуют к катоду, а электроны – к аноду. Вблизи анода из-за резкого увеличения напряженности электрического поля создаются условия для развития процесса лавинообразования, за счет чего осуществляется *газовое усиление*, т.е. увеличение начального количества пар ионов. При условии, что коэффициент газового усиления постоянен, электрический заряд, собранный на аноде, пропорционален числу первичных пар ионов, образованных в газе электроном, т.е. потерянной им энергии. Таков принцип регистрации электронов или других частиц газоразрядным пропорциональным детектором.

Так как сигнал на выходе детектора пропорционален энергии электрона, то пропорциональный детектор позволяет выделить группы электронов с определенной энергией путем дискриминации импульсов после усилителя. Так как энергия электрона связана с глубиной выхода, то, регистрируя разные энергетические группы, можно получить информацию о распределении фаз по глубине образца в пределах сотен ангстрем без разрушения образца. Такая информация важна при изучении тонких пленок, имплантации ионов и начальных стадий коррозионных процессов.

В ряде случаев используются газоразрядные лавинные детекторы электронов. В лавинном детекторе создана специальная камера, внутри которой к корпусу крепится исследуемый образец, являющийся катодом. В камере на фиксированном расстоянии от поверхности образца с помощью изолирующих шайб и винтов на изолирующем столике закрепляется пластина из бериллия. Ее поверхность, обращенная к катоду, полирована. На пластинку подается высокое положительное напряжение. Зазор между поверхностью образца и пластиной – анодом является чувствительным объемом детектора. Вакуумная камера через штуцер постоянно соединена с балластным резервуаром объемом 1,5 л с помощью гибкого шланга. Для регистрации электронов камера заполняется рабочим газом. С этой целью камеру и резервуар откачивают форвакуумным насосом до давления ≤ 10 Па, после чего резервуар, имеющий вакуум-

ный вентиль, соединяют с сосудом с газовой смесью, содержащей ацетон или метан, и заполняют газом до давления $4 \cdot 10^3$ Па. Затем вентиль перекрывают и отсоединяют балластный резервуар, и детектор готов к работе. Поскольку масса всего устройства не превышает 1 кг, детектор можно легко перенести в ЯГР спектрометр.

Эффективной регистрации гамма- и рентгеновских квантов не происходит из-за наполнения камеры газом при относительно низком давлений. В то же время низкоэнергетический электрон, вылетевший из поверхности поглотителя, с большой вероятностью произведет первичную ионизацию газа, что в сильном электрическом поле чувствительного объема приведет к образованию электронно-ионной лавины. Вследствие этого в замкнутой цепи детектор-источник напряжения возникает кратковременный импульс тока, а на сопротивлении нагрузки выделится импульс напряжения, соответствующий акту регистрации электрона. Следует отметить, что для уменьшения фона фотоэлектронов, образованных γ- и характеристическим излучениями в стенках камеры, ее поверхность покрывают оргстеклом, а саму камеру изготовляют из сплава алюминия – дюраля.

В результате первичной ионизации, вызванной электроном, вылетевшим из образца, в чувствительном объеме детектора образуется электронно-ионная лавина. Общее количество электронов в лавине, а следовательно, амплитуда импульса на выходе детектора зависят от таких параметров, как напряженность электрического поля, давление и вид газа, толщина чувствительного объема детектора. Причем существует экспоненциальная зависимость между числом электронов в лавине и расстоянием от точки первичной ионизации до анода. По этой причине детектор не имеет энергетического разрешения, т.е. может быть использован только для регистрации интегрального потока электронов.

Спектрометры. В настоящее время используются разнообразные модификации спектрометров. Наиболее часто используют спектрометры, в которых относительное перемещение источника и поглотителя (рассеивателя) обеспечивается с постоянной скоростью или с постоянным ускорением, перемещается либо источник, либо поглотитель. Как правило, спектрометры выполняют с возможностью использования сразу двух источников излучения.

На рис. 11.24 показана функциональная схема одного из отечественных спектрометров типа ЯГРС-6.

Спектрометр может работать в режиме, как постоянной скорости, так и постоянного ускорения. Генератор задающего сигнала вырабатывает опорный сигнал нужной формы (прямоугольный – для постоянной скорости, треугольный – для постоянного ускорения). Опорный сигнал подается на блок привода вибратора, в котором вырабатывается разностный сигнал, управляющий движением вибратора, на котором закреплен источник излучения. Суть работы спектрометра заключается в создании перемещения источника по определенному закону, который контролируется и корректируется блоком интерферометра и блоком управления.

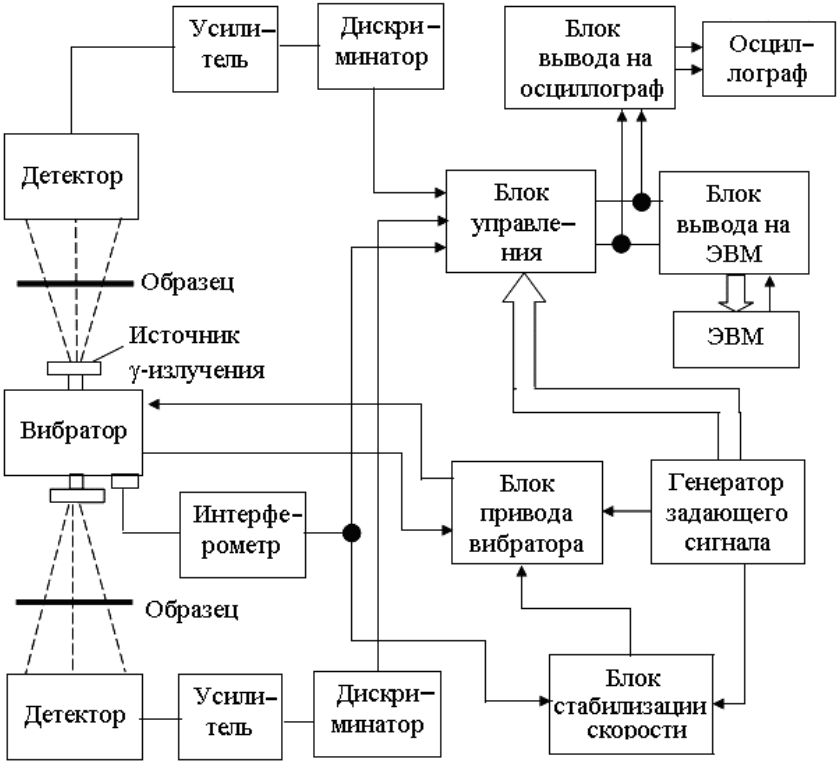


Рис. 11.24. Схема спектрометра с лазерной стабилизацией скорости

Прошедшие фотоны через образец регистрируются детектором, усиливаются и отбираются по амплитуде дискриминатором, далее через блок управления направляются в память, где накапливаются в строгом соответствии со скоростью перемещения источника. После накопления необходимого числа импульсов (вид накапливаемого спектра виден на осциллографе), спектрометр останавливается и спектр выводится в компьютер. Далее спектр подвергается обработке специальными программами.

11.2.5. Применение метода ЯГР в физическом материаловедении

Для определения химического состояния элементов, магнитных свойств материалов, качественного и количественного фазового анализа можно использовать практически все элементы, имеющие мессбауэровские изотопы. К таким элементам относятся Mn, Fe, Ni, Ru, Sn, Sb, Te,Ta,W, Ir, Au, Eu, Cd, Er, Tm, Yb и другие. Но наиболее широко используемыми изотопами являются ^{57}Fe и ^{119}Sn,использование которых обусловлено их широким распространением в природе, наличием долгоживущих и доступных источников мессбауэровского излучения, возможностью проведения экспериментов в интервале температур от 4 К до температуры плавления.

Фазовый анализ соединений и сплавов. Для проведения фазового анализа исследуемого материала необходимы знания о связи измеряемых параметров мессбауэровских спектров с характеристиками твердого тела. В табл. 11.1 обобщены параметры мессбауэровских спектров и указаны их связи с параметрами металлов и сплавов.

Анализ табл. 11.1 показывает, что для идентификации фазы можно использовать до пяти параметров мессбауэровских спектров. Практически любая фаза или соединение железа и олова обладают собственными значениями *IS*, *QS*, *H*, f', а также температурными зависимостями этих параметров. Интенсивность линий или площади под линиями спектров позволяют определять содержание фазы.

Таблица 11.1

Параметры измеряемых величин и их взаимосвязь с характеристиками твердого тела и процессами

Измеряемая величина	Параметры и процессы в твердом теле
Изомерный сдвиг	Плотность электронов; валентность; состояние химической связи.
Квадрупольное расщепление	Градиент электрического поля; симметрия окружающего пространства; состояние химической связи; качественный фазовый анализ (кубическая или не кубическая решетка).
Магнитное расщепление	Магнитные моменты; магнитный порядок; качественный фазовый анализ.
Интенсивности линий	Множитель Дебая–Валлера; вероятности резонансного испускания f поглощения f'; количественный фазовый анализ.
Уширение и деформация линий	Явления релаксации; неоднородности.

Применения эффекта Мессбауэра для исследования фазового состава циркониевых сплавов. Учитывая, что фазу можно характеризовать пятью параметрами спектра, мессбауэровская спектроскопия является удобным инструментом для идентификации фаз и соединений. В качестве примера можно привести данные по идентификации соединений в циркониевых сплавах с железом. В системе цирконий–железо в циркониевом углу надежно установлено только соединение $ZrFe_2$. Спектр этого соединения представляет собой наложение линий сверхтонкого магнитного расщепления.

Анализ спектров при концентрациях железа от 0,1 до 30 мас.%, показал, что при концентрациях железа ниже 24 мас.% спектр представляет собой линии сверхтонкого квадрупольного расщепления парамагнитной фазы с изомерным сдвигом $\delta = -0{,}32$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta E = 0{,}6 - 0{,}9$ мм/с, а выше 24 мас.% – наложение линий квадрупольного расщепления парамагнитной фазы и линий магнитного расщепления ферромагнитной фазы $ZrFe_2$. Парамагнитная фаза идентифицирована как соединение Zr_2Fe. При отжиге этой фазы квадрупольное расщепление изменялось от 0,6 до 0,9 мм/с. Впоследствии получены спектры образцов с разными значениями квадрупольных расщеплений при

комнатной температуре без магнитных полей (рис. 11.25,*а*,*б*) и в магнитных полях (рис. 11.25,*в*,*г*). Анализ спектров показал, что знак градиента электрического поля парамагнитной фазы с ΔE = = 0,6–0,7 мм/с имеет отрицательное значение, т.е. противоположен знаку градиента поля парамагнитной фазы с ΔE = 0,75 – 0,90 мм/с. Эти данные позволили констатировать, что в циркониевом углу могут присутствовать выделения интерметаллических частиц Zr_2Fe и Zr_3Fe, имеющие вышеуказанные значения квадрупольных расщеплений, но одинаковый изомерный сдвиг. При длительном отжига в сплаве фиксируются только частицы Zr_3Fe. Таким образом, в настоящее время на диаграмме состояния системы железо–цирконий указаны эти две фазы, кроме ранее установленной фазы $ZrFe_2$.

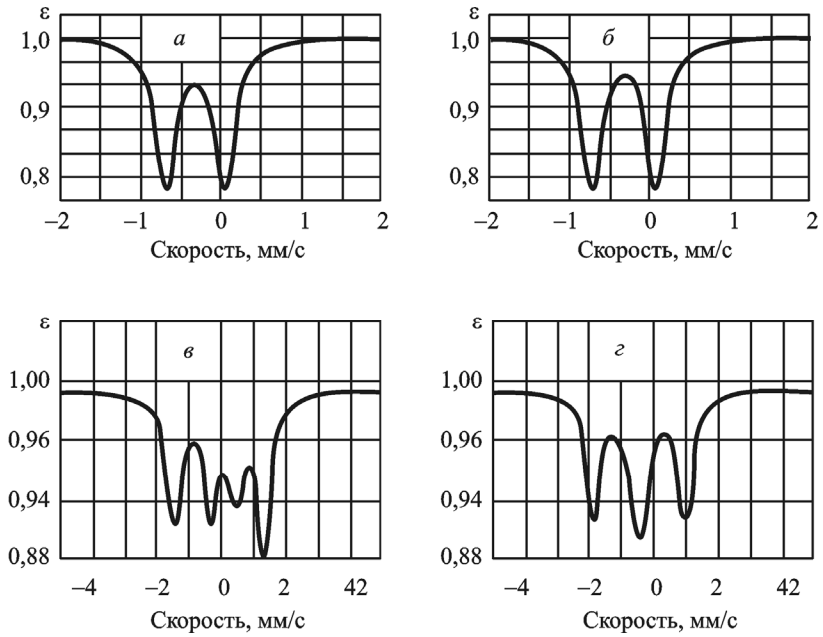


Рис. 11.25. Спектры ^{57}Fe в соединениях при отсутствии (*а,б*) и при наложении (*в,г*)магнитного поля:
а – Zr_2Fe (ΔE = 0,72 мм/с, δ = – 0,32 мм/с); *б*–Zr_3Fe (ΔE = 0,80 мм/с, δ = – 0,32 мм/с);
в – Zr_2Fe (ΔE = – 0,72 мм/с, δ = 0,32 мм/с, η = 0); *г* – Zr_3Fe (ΔE = + 0,80 мм/с, δ = – 0,32 мм/с, η = 0,6), где η – параметр асимметрии

11.2.6. Исследование явлений упорядочения и распада твердых растворов

Мессбауэровская спектроскопия позволяет определять растворимость атомов в сплавах, изучать процессы распада пересыщенных твердых растворов, содержащих мессбауэровские изотопы. Это особенно важно, когда растворимость изучаемого элемента, например железа, очень низкая (менее 0,05 мас. %). Так, с помощью мессбауэровской спектроскопии уточнена растворимость железа в α-Zr и изучен процесс распада двойного сплава циркония с железом и тройного с железом и ниобием. На рис. 11.26 в качестве примера показаны спектры закаленного сплава и в процессе отпуска. В закаленном образце сплава обнаружены твердые растворы железа в α-Zr с параметрами $\delta = -0{,}12 \pm 0{,}07$ мм/с, $\Delta E = 0{,}30 \pm 0{,}03$ мм/с и $\delta = -0{,}084 \pm 0{,}07$ мм/с, $\Delta E = 0{,}26 \pm 0{,}15$ мм/с, а также интерметаллическое соединение Zr_2Fe.

Твердый раствор с параметрами спектра $\delta = -0{,}084$ мм/с и $\Delta E = 0{,}26$ мм/с соответствует твердому раствору внедрения железа в α-Zr. В процессе отпуска доля атомов железа в твердом растворе замещения уменьшается, при этом доля атомов железа в интерметаллических частицах возрастает. При длительной выдержке образца при $T = 350$°C или при высокой температуре ($T = 750$°C) за более короткое время происходит практически полный распад пересыщенного твердого раствора железа в α-Zr (рис. 11.26,*в*). При этом образуются частицы интерметаллических соединений Zr_2Fe и Zr_3Fe.

Сразу после закалки в процессе отпуска возникают промежуточные состояния, в которых спектры атомов железа по изомерному сдвигу (электронному окружению) совпадают с интерметаллическим соединением Zr_2Fe, но имеют меньшие значения квадрупольных расщеплений $\Delta E = 0{,}4 \pm 0{,}1$ мм/с, (рис. 11.26,*а*, внутренние пики). Малые значения квадрупольных расщеплений можно объяснить малыми размерами образовавшихся частиц интерметаллидов. С увеличением длительности отжига размеры частиц растут (подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями), при этом растут и значения квадрупольных расщеплений.

Таким образом, мессбауэровская спектроскопия показала, что при закалке образуется пересыщенный твердый раствор железа в α-

Zr с одновременным образованием интерметаллических частиц типа Zr_2Fe, но с меньшими значениями квадрупольных расщеплений. В процессе отпуска твердый раствор замещения распадется на интерметаллические соединения и твердый раствор атомов железа в α-Zr. Учитывая, что доля площади атомов железа в α-Zr составляет примерно 1 % от общей площади, тогда при примерно одинаковых значениях вероятностей резонансного поглощения его абсолютное значение составит примерно 0,01 %. Это значение согласуется с известными литературными значениями растворимости железа в α-Zr, которая при температуре ~ 700 °C определенаравной 0,02 мас.%.

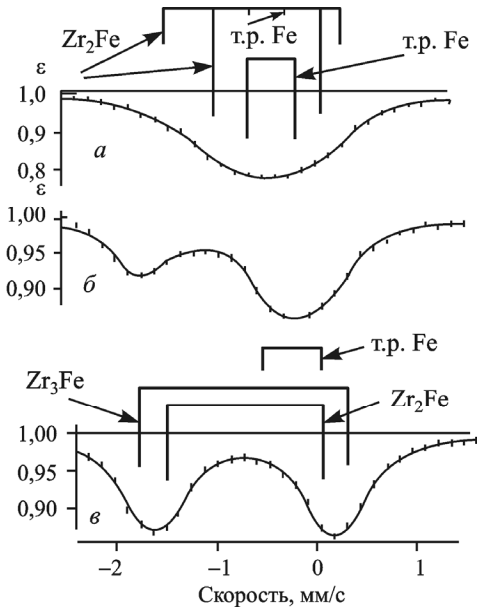


Рис. 11.26. Спектры ^{57} Fe в сплаве Zr–1,21 мас.% Fe после различных термообработок:
а – закалка с области β-фазы; *б* – отпуск при температуре 350 °C в течение 170 ч; *в* – отпуск при температуре 750 °C в течение 0,3 ч

Выделения и диффузионные процессы. Процессы упорядочения хорошо просматриваются, если спектр имеет магнитную структуру. От характера соседних атомов сильно зависят значения напряженностей магнитного поля H и градиента электрического поля ΔE. Атом примеси может изменить магнитное поле ядра соседнего атома. Эти возможности мессбауэровской спектроскопии позволяют исследовать реакции между атомами внедрения и атомами замещения в решетке сплавов железа. С помощью мессбауэровской спектроскопии можно оптимизировать азотирование, нитроцементацию и борирование.

Для примера рассмотрим процессы диффузии и образования новых фаз при азотировании сплавов железа с хромом и углеродом.

Рассмотрим два сплава: сплав № 1 – Fe + 8,0 мас.% Cr и сплав № 2 – Fe + 8,0 мас.% Cr + 0,4 мас.% C. Образцы сплавов в виде фольг толщиной 20 мкм азотировали в течение 40, 60, 90 и 120 мин при температуре 520 °C, затем получали спектры при комнатной температуре. Спектры показаны на рис. 11.27.

На рис. 11.27,*а*,*г* видно, что спектры исходных образцов отличаются от спектров α-Fe (рис. 11.27,*б*). Первые и шестые линии раздвоены (рис. 11.27,*а*,*г*). Крайние пики соответствуют α-Fe, внутренние пики соответствуют тому, что в ближайшем окружении атомов железа находятся атомы хрома, которые заместили атомы железа. Замещение одного атомов железа одним немагнитным атомом снижает значение магнитного поля примерно на 3 Тл. Интенсивность пиков свидетельствует о количестве атомов железа в этих состояниях. Таким образом, по интенсивности пика можно сделать вывод о содержании хрома в сплаве. Сравнивая спектры *а* и *г* на рис. 11.26 можно отметить, что внутренние пики 1 и 6 линий для сплава № 2 меньше, чем для сплава № 1, хотя в обоих сплавах одинаковая концентрация атомов хрома. Это свидетельствует о том, что часть атомов хрома во втором сплаве выведена из решетки железа, например в карбид хрома.

После азотирования в течение 60 минут для сплава без углерода и 40 минут для сплава с углеродом образуется α-Fe (рис. 11.27,*б*,*д*). Это означает, что в матрице сплава уже нет растворенного хрома и что с ростом длительности азотирования матрица обедняется хромом. Сначала образуются нитриды хрома, что свидетельствует о большом сродстве хрома к азоту. Только после того как весь хром свяжется с азотом, начинается образование нитридов железа при длительности 120 минут. На этих спектрах наряду со спектром α-Fe возникает шестилинейка соединения s-Fe_3N (рис. 11.27,*в*,*е*).

По результатам анализа спектров можно сделать предположение о том, что при азотировании диффундирующий в образец азот сначала образует тонкодисперсные выделения нитрида хрома. Затем от края образца во внутрь растет компактный слой Fe_3Ni, который прорастает в образовавшиеся нитриды хрома, окружает их, образуя переходную зону. Таким образом, мессбауэровские исследования показали, что растворенный в матрице хром играет существенную роль в диффузии азота.

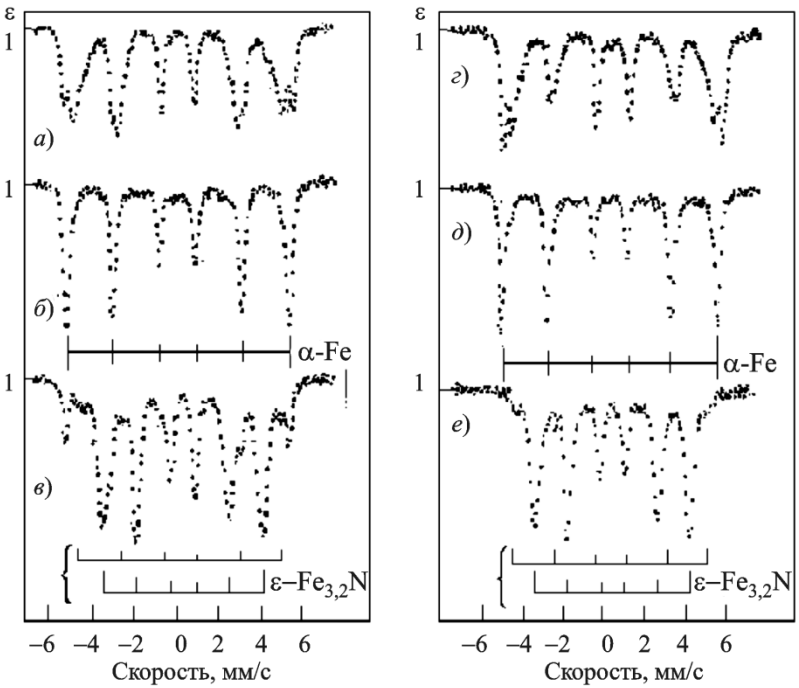


Рис. 11.27. Мессбауэровские спектры азотированного железа с 8 мас.% Cr (*а–в*) и сплава железа с 8 мас.% Cr и 4 мас.% C (*г–е*) при длительностях азотирования (мин): *а* – 0; *б* – 60; *в* – 120; *г* – 0; *д* – 40; *е* – 120

11.2.7. Применения эффекта Мессбауэра для исследования коррозионных процессов

Определение фазового состава оксидных пленок циркониевых сплавов. Мессбауэровские спектроскопия является очень удобным методом для изучения коррозионных процессов, так как позволяет определять изменения фазового состава на поверхности сплавов начиная с толщин в несколько нм. В качестве примера ниже приведены спектры оксидных пленок циркониевых сплавов с железом и оловом (рис. 11.28 и 11.29).

Методом конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии (*КЭМС*) исследованы поверхности образцов четверного сплава Zr –1,0 % Fe – 1,27 % Sn – 0,5 % Cr до и после разных ста-

дий коррозионных испытаний в автоклаве (p = 16,0 МПа и T = 360 °С).

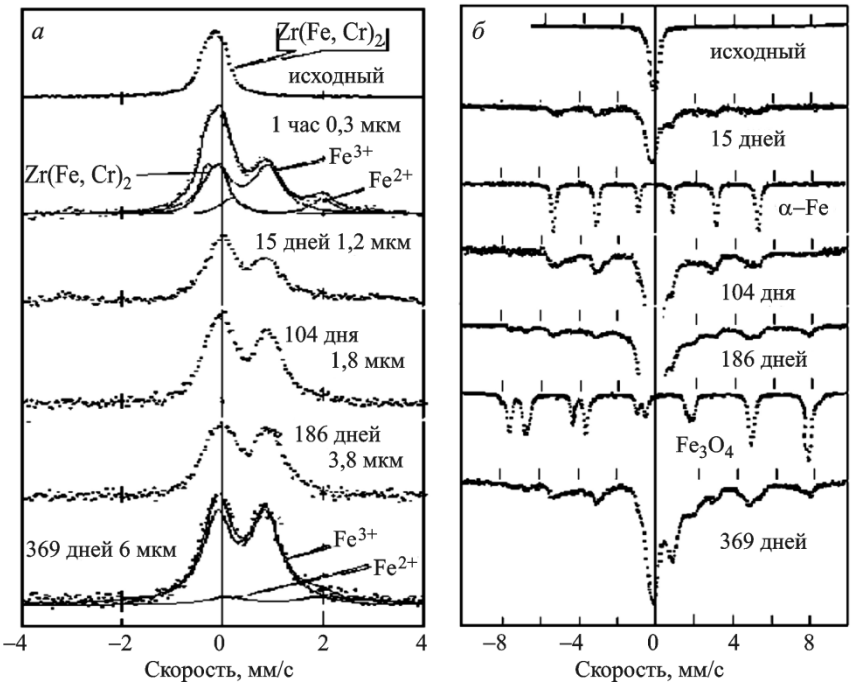


Рис. 11.28. Эволюция фазового состава на поверхности сплава (*а*) и в объеме (*б*) оксидной пленки в процессе коррозионных испытаний

На рис. 11.28,*а* показаны спектры КЭМС, полученные при комнатной температуре. До начала коррозии на поверхности исходного сплава обнаружены интерметаллические соединения $Zr(Fe,Cr)_2$ двух типов (С14, С15), имеющие ГПУ и кубическую структуру с параметрами мессбауэровских спектров ($\delta = -0{,}20 \pm 0{,}03$ мм/с, $\Delta E = 0{,}29 \pm 0{,}03$ мм/с, $\delta = -0{,}23 \pm 0{,}03$ мм/с, $\Delta E = 0{,}21 \pm 0{,}03$ мм/с) соответственно. В процессе роста оксидной пленки вид спектра изменяется. Интенсивность линий интерметаллического соединения $Zr(Fe, Cr)_2$ уменьшается, и появляются линии парамагнитных фаз, которые определены как твердые растворы железа в ZrO_2.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe в оксидной пленке толщиной 0,3 мкм хорошо описываются 3 различными дублетами, характеризующими следующие парамагнитные соединения: $Zr(Fe,Cr)_2$ ($\delta = -(0{,}15-0{,}25)$ мм/с, $\Delta E = 0{,}22-0{,}32$ мм/с), Fe^{3+} ($\delta = 0{,}35-0{,}45$ мм/с, $\Delta E = 0{,}9-1{,}1$ мм/с), и Fe^{2+} ($\delta = 0{,}6-1{,}1$ мм/с, $\Delta E = 0{,}9-1{,}3$ мм/с). При увеличении толщины оксидной пленки, интенсивность дублетов Fe^{2+} и $Zr(Fe, Cr)_2$ уменьшается. Для толстого оксида (6 мкм) четко виден только дублет Fe^{3+} (дублет Fe^{2+} может существовать, но с очень низкой интенсивностью). Заметим, что для атомов железа глубина вылета электронов конверсии составляет около 0,3 мкм. Поэтому для оксида толщиной 0,3 мкм линии $Zr(Fe,Cr)_2$ можно приписать частицам, присутствующим как в оксидной пленке, так и в металлической α-Zr матрице.

В дополнение к трём дублетам, описанным выше, характеризующим парамагнитные фазы, следы следующих магнитных фаз могут быть найдены на спектрах конверсии: α-Fe ($H_{эф1} = 33{,}0 \pm 0{,}2$ Тл, $H_{эф2} = 30{,}5 \pm 0{,}2$ Тл, $H_{эф3} = 27{,}5 \pm 0{,}2$ Тл) и Fe_3O_4 ($H_{эф1} = 49 \pm 0{,}2$ Тл, $H_{эф2} = 46 \pm 0{,}2$ Тл).

Отметим, что линии α-Fe явно видны только на спектре оксидной пленки толщиной 1,2 мкм, а линии Fe_3O_4 можно обнаружить только на послепереломных оксидных пленках. Анализ линий спектра α-Fe с тремя значениями магнитных полей показывает, что выделяются частицы α-Fe, содержащие в своем составе атомы хрома. Расчеты показывают, что содержание хрома в частицах α-Fe составляет 10÷12 мас. %. Данные подтверждены электронно-микроскопическими исследованиями.

В режиме пропускания (объемный анализ) исследованы отделенные оксидные пленки. Анализ мессбауэровских спектров ^{57}Fe в оксидных пленках, полученных при комнатной температуре (рис. 11.28,*б*), показал, что химические состояния атомов железа такие же, как выявлено в режиме КЭМС, но в других пропорциях.

1. Парамагнитные фазы Fe^{3+}, Fe^{2+} и $Zr(Fe, Cr)_2$ наблюдаются как в до-, так и послепереломных оксидных пленках. После перелома (для 3,8 мкм оксида) интенсивность дублета Fe^{2+} гораздо выше на спектрах пропускания (объем), чем на КЭМС спектрах (поверхность). Кроме того, стоит отметить, что линии $Zr(Fe, Cr)_2$ присутствуют на спектрах оксидных пленок отделенных как механически,

так и химически (нет металла в поглотителе). Это говорит о том, что выделения интерметаллидов присутствуют внутри оксидной пленки.

2. Магнитная фаза α-Fe наблюдается как в допереломных оксидных пленках (1,2 и 1,6 мкм), так и в послепереломных оксидных пленках (3,1, 3,8 и 6,0 мкм) в отличие от КЭМС исследований. Линии Fe_3O_4 четко видны только после перелома на всех послепереломных оксидных пленках, и их интенсивность растет с ростом толщины оксидной пленки. Аналогичные исследования, проведенные для оксидных пленок, полученных при $T = 500$ °С в кислороде атмосферного давления, показали, что в оксидных пленках образуются твердые растворы двух- и трехвалентных ионов железа в ZrO_2, а также частицы α-Fe и соединения α–Fe_2O_3. Найдена взаимосвязь изменения относительного содержания α-Fe и соединения α-Fe_2O_3 с переходом к ускоренной коррозии. При переходе к ускоренной коррозии содержание α-Fe резко уменьшается, а содержание соединения α-Fe_2O_3 возрастает. Использование метода регистрации характеристического рентгеновского излучения и послойный анализ методом КЭМС позволили установить, что наибольшее количество частиц α-Fe находится вблизи границы раздела метал–оксид. Полученные мессбауэровские данные внесли значительный вклад в понимание процессов коррозии циркониевых сплавов.

Состояние олова. Методом КЭМС исследованы поверхности образцов вышеуказанного сплава Zr – 1,0 % Fe – 1,27 % Sn – 0,5 % Cr. до коррозии и на разных стадиях коррозии. До коррозии атомы олова в образцах сплава находятся в твердом растворе α–Zr. Полученные спектры для двух толщин оксидной пленки (1,2 мкм и 6 мкм) представлены на рис. 11.29.

На спектрах допереломной оксидной пленки выявлены линии олова в четырехвалентном состоянии, одним из которых является SnO_2, в двухвалентном состоянии (SnO), линии β-Sn, линии твердого раствора атомов олова в α–Zr (линия в окрестности скорости 1,7 мм/с).

На спектрах послепереломного периода выявляются только лини оксидных фаз олова, причем содержание двухвалентного олова уменьшается, а содержание четырехвалентного олова возрастает. Количественные данные представлены на рис. 11.30.

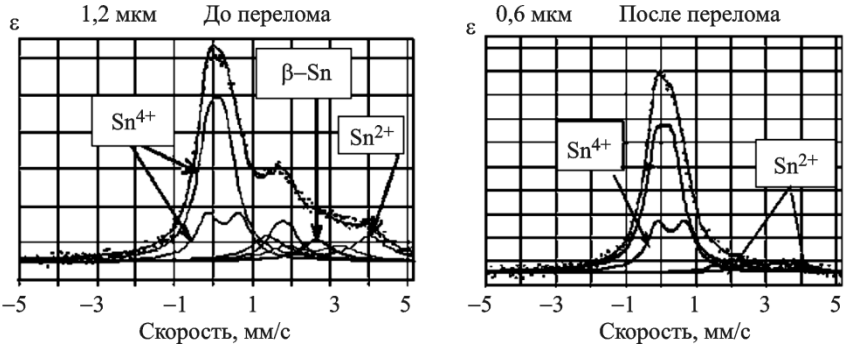


Рис. 11.29. Спектры КЭМС ^{119}Sn в оксидных пленках сплава Zr – 1,0 % Fe – 1,27 % Sn – 0,5 % Cr

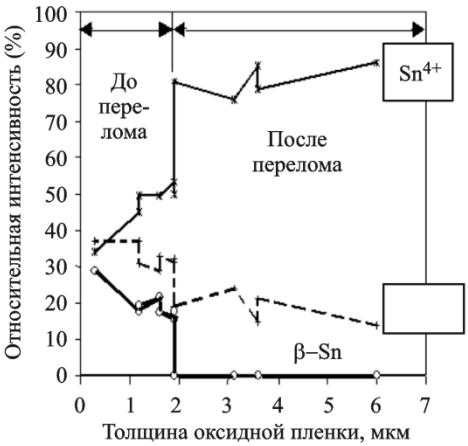


Рис. 11.30. Кинетика изменения относительного содержания фаз в приповерхностной оксидной пленке в зависимости от ее толщины. Толщина вылета электронов конверсии примерно 1,3 мкм. Перелом наступил при толщине оксидной пленки 2 мкм

Видно, что в оксидной пленке малых толщин до перелома относительно высокое содержание частиц металлического олова (β-Sn) и двухвалентного олова (в основном SnO), После перехода к ускоренной коррозии в приповерхностной оксидной пленке резко растет содержание четырехвалентного олова (SnO_2) и возможно твердый раствор олова в ZrO_2. Полученные данные по перераспределению атомов олова в оксидной пленке согласуются с данными по перераспределению атомов железа. После перелома на кинетической кривой коррозии, т.е. перехода к ускоренной коррозии, содержание металлических частиц уменьшается, а содержание оксидных фаз легирующих элементов возрастает. Эти данные важны

для понимания механизма коррозии циркониевых сплавов и разработки теории коррозии.

11.2.8. Необычные применения эффекта Мессбауэра

Температурный сдвиг резонансной линии в эффекте Мессбауэра. Экспериментально установлено, что разница температур источника и поглотителя вызывает смещение линии поглощения. Это результат объяснен тем, что смещение является следствием релятивистского сокращения времени, обусловленного тепловыми колебаниями ядер в кристаллической решетке. Экспериментальное значение коэффициента относительного изменения частоты γ-кванта совпало с теоретическим значением, определяемым по формуле

$$\Delta\nu/\nu_0 = (-2{,}09 \pm 0{,}24) \cdot 10^{-13} \Delta T, \qquad (11.83)$$

где $\Delta T = T_s - T_a$, $\Delta\nu = \nu_s - \nu_a$, ν_0– частота испускаемого γ-кванта, T_s, T_a – температура источника и поглотителя, а ν_s и ν_a – частота γ-кванта в источнике и поглотителе, соответственно.

Таким образом, если температура источника выше, чем температура поглотителя, то величина $\Delta\nu$ отрицательна, т.е. резонансная частота источника меньше резонансной частоты поглотителя. Тогда для осуществления резонанса необходимо сообщить небольшую скорость источнику в направлении поглотителя.

Определение изменения массы фотона в поле гравитации. Экспериментальная проверка предсказанной Эйнштейном изменения массы фотона в поле гравитации сопряжена с большими трудностями. Проверку осуществляли несколько раз при солнечных затмениях, по искривлению линии движения светового луча вблизи Солнца. Экспериментальные значения имели большие погрешности и вызывали дискуссии. Проверка этого явления с помощью эффекта Мессбауэра полностью подтвердила положение об изменении массы фотона из общей теории относительности. Суть эксперимента заключалась в том, что регистрировали спектр поглощения, когда источник находится наверху, и фоны падают вниз на поглотитель, потом наоборот. Скорость движения источника выбирали такой, чтобы регистрировать импульсы на спаде линии спектра. В этом случае небольшие изменения энергии фотона приводят

к большим изменениям регистрируемой интенсивности. Изменение скорости счета имеет разные направления при изменении взаимного расположения источника и поглотителя. Эксперименты показали, что предсказанное Эйнштейном изменение частоты фотонов в поле гравитации совпадает с экспериментальными данными с точностью до 10 %.

Эффект Мессбауэра успешно применяется и в биологии, и в медицине. Так, с его помощью, анализируя кровь, можно определить, какой формой малярии болел человек 30 лет назад.

В заключение отметим, что метод мессбауэровской спектроскопии может успешно применяться в физическом материаловедении. С его помощью можно изучать процессы образования и распада фаз и соединений, коррозионные процессы, явления, происходящие в тонких слоях (несколько нм) на поверхности образцов. Этот метод позволяет определять качественно и количественно фазы, содержание которых в образце может составлять сотые доли процента.

11.3. Позитронно-аннигиляционная спектроскопия

Из истории открытия позитрона и развития позитронно-аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Существование позитрона предсказано теоретически Дираком 1928–1930 гг. В 1932 г. Андерсон экспериментально подтвердил его существование, путем анализа треков в камере Вильсона. Позитрон, обозначаемый символом β^+, имеет массу $m_{e+} = m_{e-} = 9{,}1 \cdot 10^{-28}$ г = 0,511 МэВ, заряд $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл, равный заряду электрона, но противоположного знака, спин $s = 1/2$, магнитный момент $\mu_e = e\text{h}/2mc_0 = M_\text{B} = 0{,}5788 \cdot 10^{14}$ МэВ/Гс.

Позитроны поляризованы по направлению движения. Их спины преимущественно ориентированы параллельно вектору импульса (степень поляризации определяется отношением скорости позитрона к скорости света).

При взаимодействии позитрона с электроном происходит их аннигиляция (в переводе с греческого – уничтожение). При аннигиляции возникают два или три γ-кванта. Вероятность вылета трех γ-квантов небольшая (1/137).

Процесс аннигиляции позитронов является чувствительным к состоянию атомов твердого тела вблизи акта аннигиляции. Это позволяет использовать процесс аннигиляции в анализе структурно-фазового состояния твердого тела.

Позитроны в твердом теле могут существовать в двух состояниях:

– *делокализованном* (квазисвободном) в кристаллической решетке;

– *локализованном* в окрестности дефектов кристаллического строения.

Времена жизнипозитрона в этих состояниях различаются существенно от 100 до 1500 пикосекунд.

Аннигиляционные фотоны (hν), возникшие в результате аннигиляции позитрона с электроном, несут информацию об электронном окружение позитрона, т.е. либо об *электронном строении* внешних электронных оболочек атомов твердого тела, определяющих его основные свойства, либо о *типе дефектов* и их *концентрации* в кристалле.

В этом разделе учебника рассмотрены возможности реализации основных методов ПАС для исследования дефектов кристаллического строения металлов и сплавов, и для исследования электронной структуры кристаллов.

11.3.1. Взаимодействие позитронов с твердым телом

Физика взаимодействия позитронов с твердым телом. Важным этапом на пути становления позитронной диагностики как метода исследования вещества является изучение структурных и радиационных дефектов твердого тела. Это обусловлено наличием у позитрона положительного заряда, благодаря которому позитрон «чувствует» эффективный локальный заряд (как положительный, так и отрицательный), вызванный наличием дефекта. При отрицательном заряде дефекта позитрон может быть захвачен дефектом и образовать связанное состояние. При положительном заряде дефекта позитрон отталкивается дефектом. В результате этих явлений наблюдаются изменения в процессах аннигиляции позитронов.

При входе в твердое тело позитрон за несколько пикосекунд (1 пс = 10^{-12} с) теряет свою энергию на возбуждение и ионизацию

атомов, а также на неупругое рассеяние на фононах. При этом позитрон проникает на глубиныпримерно 10÷100 мкм. Энергия позитрона снижается до энергии тепловых колебаний (при $T = 300$ К, энергия тепловых колебаний $E = kT \cong 0{,}025$ эВ), т.е. позитрон термализуется. Время термализации составляет несколько пикосекунд. После термализации позитрон начинает блуждание, которое называют диффузией. Длина диффузионного пути $\Lambda_+ \approx \sqrt{D\tau_{e+}} \approx$ $\approx 100 \div 1000$ Å, где τ_{e^+} – время жизни позитрона, D – коэффициент диффузии.

Среднее время жизни позитронов в различных веществах изменяется от 100 до 500 пс. После этой средней длительности жизни позитрон аннигилирует или в бездефектной области или в дефектной области кристалла. При аннигиляции с электроном происходит испускание двух фотонов с энергией по 0,511 МэВ. Реакцию аннигиляции можно представить как $\beta^+ + \beta^- \to h\nu_1 + h\nu_2$. Угол разлета γ-квантов примерно равен 180° и зависит от кинетической энергии электрона с которым аннигилирует позитрон.

Сечение аннигиляции определяется как

$$\sigma = \frac{\pi r_0^2 c}{\upsilon} \quad \text{при} \quad \frac{\upsilon}{c} \to 0\,, \tag{11.84\textit{а}}$$

где $r_0 = \dfrac{e^2}{m_e c^2} = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$ см – классический радиус электрона; υ – скорость позитрона.

Вероятность аннигиляции (скорость аннигиляции) определяется по формуле

$$\lambda = \sigma \upsilon n_e = \pi r_0^2 c n_e\,, \tag{11.84\textit{б}}$$

где n_e – плотность электронов в месте аннигиляции, $1/\lambda = \tau$ – среднее время жизни позитронов.

Измеряя среднее время жизни позитронов τ можно определять плотность электронов в твердом теле и, следовательно, анализировать дефектную структуру образца. Измеряя распределение аннигиляционных фотонов по углам вылета, можно изучать электронное строение внешних электронных оболочек атомов твердого тела.

Для измерения времени жизни позитронов в образцах удобен изотоп натрия ^{22}Na. Изотоп ^{22}Na одновременно с позитроном испускает фотон с $E_\gamma = 1{,}274$ МэВ. Таким образом, время жизни позитронов можно определить как разность во времени между испусканием фотона с $E_\gamma = 1{,}274$ МэВ и испусканием аннигиляционных фотонов.

11.3.2. Феноменологическая теория аннигиляции позитронов

Феноменологическая теория аннигиляции позитронов рассматривает модель захвата термализованных позитронов и их аннигиляцию с определением времени жизни. В целом после термализации позитрон может аннигилировать в бездефектной области кристалла (*А*) со скоростью λ_p, диффундировать в дефектную область (*Б*) решетки со скоростью $\mu_d C_d$, где C_d – концентрация дефектов, μ_d – удельная скорость захвата или константа захвата и аннигилировать в дефектной области (*Б*) кристалла со скоростью λ_d (рис. 11.31).

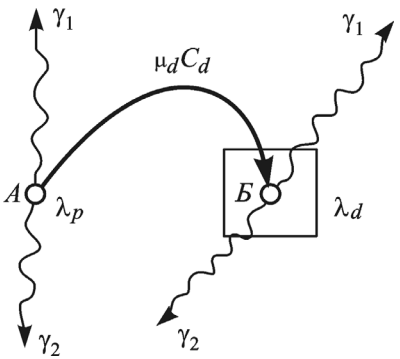


Рис. 11.31. Схема аннигиляции и диффузии позитронав кристалле

Если предположить, что позитроны захватываются дефектами одного типа, то изменение относительного числа позитронов во времени в бездефектных областях кристаллической решетки n_p и в дефектных областях n_d можно описать следующей системой связанных дифференциальных уравнений

$$\frac{\mathrm{d}n_p(t)}{\mathrm{d}t} = -\lambda_p n_p - \mu_d C_d n_p , \qquad (11.85a)$$

$$\frac{\mathrm{d}n_d(t)}{\mathrm{d}t} = \mu_d C_d n_p - \lambda_d n_d , \qquad (11.85б)$$

Исходя из начальных условий, что при $t = 0$ $n_p(0) = 1$, $n_d(0) = 0$, система уравнений (11.85) дает решение:

$$n_{\text{p}}(t) = \text{e}^{-(\lambda_p - \mu_d C_d)}, \qquad (11.86a)$$

$$n_d = \frac{\mu_d C_d}{\lambda_p \lambda_d + \mu_d C_d}\left(\text{e}^{-\lambda_d t} - \text{e}^{-(\lambda_p + \mu_d C_d)t}\right). \qquad (11.86б)$$

Относительное общее число позитронов, находящихся в образце в данный момент t определяется как сумма двух составляющих n_p и n_d:

$$n(t) = \text{e}^{-(\lambda_p + \mu_d C_d)t} + \frac{\mu_d C_d}{\lambda_p - \lambda_d + \mu_d C_d}\left(\text{e}^{-\lambda_d t} - \text{e}^{-(\lambda_p + \mu_d C_d)t}\right). \qquad (11.87a)$$

После простых преобразований получим

$$n(t) = \frac{\lambda_p - \lambda_d}{\lambda_p - \lambda_d + \mu_d C_{\text{d}}}\,\text{e}^{-(\lambda_p + \mu_d C_d)t} + \frac{\mu_d C_d}{\lambda_p - \lambda_d + \mu_d C_d}\,\text{e}^{-\lambda_d t}. \qquad (11.87б)$$

Это выражение можно представить в виде

$$n(t) = I_1 \text{e}^{-\lambda_1 t} + I_2 \text{e}^{-\lambda_2 t}, \qquad (11.88)$$

где

$$I_1 = \frac{\lambda_p - \lambda_d}{\lambda_p - \lambda_d + \mu_d C_d}, \qquad \lambda_1 = \lambda_p + \mu_d C_d,$$
$$I_2 = \frac{\mu_d C_d}{\lambda_p - \lambda_d + \mu_d C_d}, \quad \lambda_2 = \lambda_d, \qquad (11.89)$$

причем $I_1 + I_2 = 1$.

Скорость измеряемого счета импульсов в каналах анализатора равна

$$\frac{\text{d}n(t)}{\text{d}t} = \frac{\text{d}}{\text{d}t}\left(I_1 \text{e}^{-\lambda_1 t} + I_2\, \text{e}^{-\lambda_2 t}\right) = -\lambda_1 I_1 \text{e}^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 I_2\, \text{e}^{-\lambda_2 t}. \qquad (11.90)$$

Вид экспериментальных спектров измерения времени жизни позитронов для некоторых образцов показан на рис 11.32.

Из экспериментальных данных в случае двухкомпонентного спектра определяют I_2, используя прямой участок в конце логарифмической кривой, где проявляется компонента n_d, экстраполи-

руя прямую до пересечения с линией центра колоколообразной кривой спектра установки. До этого проводят специальные эксперименты для определения λ_p и λ_d. Если известно значение величиныμ_d, то из выражения (11.89) по значениюI_2 находят значение концентрации дефектов C_d.

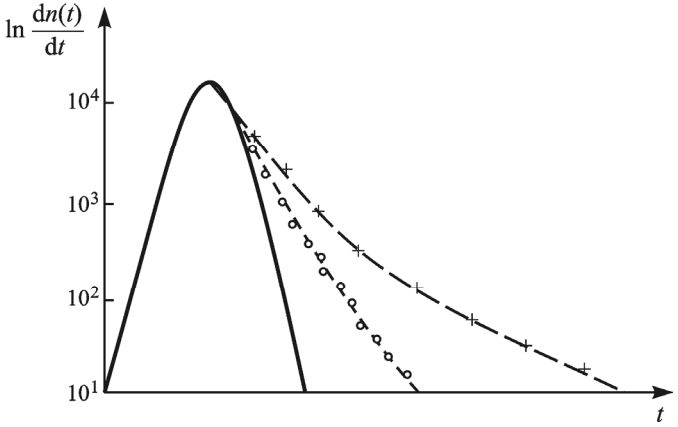


Рис. 11.32. Типичные спектры времени жизни позитронов в металлах (сплошная линия – спектр в отсутствии аннигиляции, линия с кругами – аннигиляция в бездефектной области, линия с крестиками – аннигиляция в дефектной области

Связь среднего времени жизни позитронов с концентрацией дефектов. При анализе дефектов в сплавах важное значение имеет среднее время жизни позитронов <τ>.

$$<\tau> = \frac{\int_0^\infty t\, n(t)\,\mathrm{d}t}{\int_0^\infty n(t)\mathrm{d}t} = (1-\eta_d)\tau_p + \eta_d\tau_d\,, \qquad (11.91)$$

где $$\eta_d = \frac{\mu_d C_d}{\lambda_p + \mu_d C_d} = \frac{\tau_p \mu_d C_d}{1+\tau_p \mu_d C_d}\,,\ \ \lambda_p = \frac{1}{\tau_p}\,, \qquad (11.92)$$

где τ_p и τ_d – времена жизни позитронов в бездефектной и дефектной областях кристалла , соответственно.

Используя (11.92), получим уравнение для расчета концентрации дефектов по экспериментальному среднему времени жизни позитронов τ

$$C_d = \frac{<\tau> - \tau_p}{\tau_d - <\tau>} \cdot \frac{1}{\mu_d \tau_p}. \qquad (11.93)$$

Связь среднего времени жизни позитронов с концентрацией дефектов показан на рис. 11.33. На рисунке видно, что при малых концентрациях дефектов среднее время приближается ко времени жизни позитронов в бездефектной области, и при стремлении концентрации дефектов к бесконечности среднее время приближается ко времени жизни позитронов в дефектной области, т.е. при $C_d \Rightarrow 0$, $<\tau> \Rightarrow \tau_p$, а при $C_d \Rightarrow \infty$, $<\tau> \Rightarrow \tau_d$. Из вышесказанного следует, что для определения концентрации вакансий необходимо измерить среднее время жизни в бездефектном образце сплава (т.е. хорошо отожженном) и образце с большим числом дефектов (обычно подвергнутом большим деформациям или облучению).

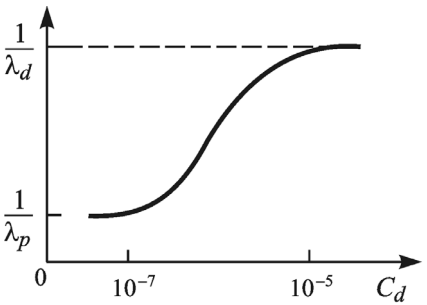


Рис. 11.33. Зависимость среднего времени жизни от концентрации вакансий в соответствии с формулой (11.93)

Для определения относительного изменения концентрации дефектов проведение измерений для определения λ_p и λ_d не обязательно. Таким образом, ПАС позволяет следить за изменением концентрации дефектов в пределах от 10^{-7} до 10^{-5} вакансий на один атом.

11.3.3. Метод измерения времени жизни позитронов

Измерения времени жизни позитронов широко используется для анализа структуры дефектов. Это обусловлено наличием удобных источников позитронов, сравнительно недорогого эксперименталь-

ного оборудования, не требующего больших площадей и возможностью получения данных с малой погрешностью.

Источники позитронов и их характеристики. Для исследований, как правило, используются радиоактивные источники позитронов. Наиболее часто используемые источники перечислены в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Радиоизотопные источники позитронов

Радиоизотоп	Максимальная энергия, МэВ	Период полураспада
^{22}Na	0,545	2,62 год
^{44}Ti	1,470	48,0 год
^{58}Co	0,474	41,3 день
^{66}Ge	1,90	275,0 день

Некоторые радионуклиды наряду с испусканием позитрона одновременно испускают γ-квант, например, радионуклид ^{22}Na ($^{22}\text{Na} \rightarrow {}^{22}\text{Ne} + \beta^+ + \nu_e + \gamma$, где ν_e – электронное нейтрино, а γ-квант электромагнитного излучения). Это свойство радионуклидов используется для измерения времени жизни позитронов. Схема распада радионуклида ^{22}Na такова, что ядро, находясь в возбужденном состоянии, испускает позитроны с $E_{max} = 0{,}545$ МэВ и при этом переходит на промежуточный уровень, с которого переходит в основное состояние с испусканием фотона с $E = 1{,}274$ МэВ. Так как позитрон и γ-квант вылетают практически одновременно, то время от момента регистрации γ-кванта до момента регистрации аннигиляционных квантов можно считать временем жизни позитрона в веществе.

В настоящее время ведутся работы по созданию конверторов, преобразующих γ-излучение в поток позитронов. Позитроны, возникшие в процессе рождения электронно-позитронных пар, могут быть накоплены и ускорены до необходимых энергий.

Средняя глубина проникновения позитрона $<L>$[м] с энергией E_{max} [Мэв] в металлы зависит от плотности материала ρ [г/см^3] и может быть определена из формулы

$$\frac{1}{< L >} = 100{,}16 \frac{\rho}{E_{\max}^{1{,}43}}. \qquad (11.94)$$

<L> изменяется для разных материалов от 10 до 100 мкм.

Схема экспериментов по измерению времени жизни позитронов. Структурная схема установки по измерению времени жизни позитронов представлена на (рис. 11.34). Источник позитронов помещается между двумя идентичными образцами. Позитрон вылетает из источника и попадает на один из образцов, где термализуется за несколько пикосекунд и затем аннигилирует с электроном. Сигналы от двух γ-квантов, снимаемых с ФЭУ, формируются по амплитуде и длительности со следящим порогом (ФСП) и поступают на вход время-амплитудного конвертора (ВАК). На левый вход поступает сигнал, соответствующий энергии γ-квантаE_γ= 1,274 МэВ, которыйвылетает практически одновременно с вылетом позитрона. Этот сигнал запускает ВАК, в котором происходит преобразование времени в амплитуду. В момент аннигиляции позитрона вылетают два γ-кванта с энергией $E_\gamma = 0{,}511$ МэВ, которыеодновременно регистрируются двумя ФЭУ. Сигнал с правого ФЭУ через линию задержки (ЛЗ) и правый ФСП направляется на ВАК и прерывает рост амплитуды сигнала. Сигнал на выходе ВАК имеет амплитуду пропорциональную времени между вылетом позитрона и его аннигиляцией.

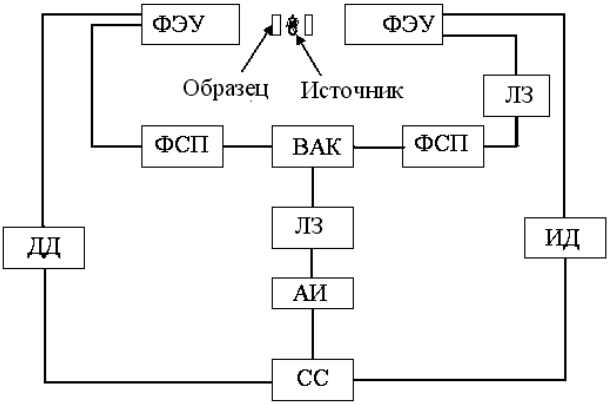


Рис. 11.34. Схема установки для измерения спектров времени жизнипозитронов

Кроме того, сигналы, соответствующие энергии E_γ = 0,511 МэВ через дифференциальный (ДД) и интегральный (ИД) дискриминаторы направляются на схему совпадений (СС). При совпадении этих сигналов во времени, что свидетельствует об одновременной регистрации двух аннигиляционных квантов от одного позитрона, схема совпадений открывает вход анализатора импульсов (АИ) для регистрации сигнала из ВАК. Для исключения случайных просчетов сигнал из ВАК приходит с небольшой задержкой из-за прохождения через ЛЗ. Сигнал из ВАК регистрируется в канале АИ номер которого соответствует амплитуде сигнала из ВАК, т.е. времени жизни позитрона в образце. Таким образом, в амплитудном анализаторе накапливается спектр по каналам. Номер канала соответствует времени жизни позитрона, а число отсчетов в канале соответствует числу событий аннигиляции с таким временем жизни позитрона

11.3.4. Метод угловой корреляции и спектрометр для измерения углового распределения фотонов

Физические основы метода угловых корреляций. Метод углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) основан на регистрации числа совпадений детектирования одновременно вылетевших γ-квантов в зависимости от угла разлета $N(\theta)$. УРАФ обычно измеряют с помощью двух детекторов, расположенных по обе стороны от образца, облучаемого позитронами из β^+-активного источника.

Встречаясь с электроном металлического вещества, позитрон аннигилирует с испусканием двух аннигиляционных фотонов (E_γ = = 0,511 МэВ) в противоположных направлениях. При этом выполняются законы сохранения импульса и энергии. Учитывая, что импульс позитрона на порядок меньше (позитрон термализован), чем импульс электрона уравнения сохранения записываются в виде:

$$p = mv = \frac{h\nu_1}{c} + \frac{h\nu_2}{c}, \quad h\nu_1 + h\nu_2 = 2mc^2, \qquad (11.95)$$

где $p = mv$ – импульс электрона, $h\nu$ – энергия аннигиляционного фотона, $h\nu/c$ – импульс фотона.

Решая системуэтих двух уравнений в проекциях на оси координат, получим параллельную и перпендикулярную составляющие импульса электрона

$$-mv_{\|} = -h\nu_1/c + h\nu_2/c \cdot \cos(\theta), \quad mv_{\perp} = h\nu_2/c \cdot \sin(\theta). \qquad (11.96)$$

Исходя из формул (11.96) можно определить распределение электронов по энергиям, измеряя форму аннигиляционной линии с доплеровским уширением. Полуширина линий составляет ~3 кэВ, энергетическое разрешение спектра 1,5 кэВ.

Учитывая, что угол θ небольшой можем принять $\cos(\theta) = 1$, а $\sin(\theta) = \theta$. Таким образом, составляющая импульса электрона вдоль оси *y* может быть определена через угол вылета фотона $mv_{\perp} = (h\gamma_2/c)\theta$. Так как позитрон перед аннигиляцией термализован, то импульс центра масс пары e^- и e^+ вызван движением электронов. Например, для электронов проводимости в металле максимальный импульс электрона на поверхности Ферми $p_{max} = m_e v_F$ и $v_F \approx 1{,}1 \cdot 10^6$ м/с. Учитывая вышесказанное, угол вылета можно оценить из значений скорости электрона на поверхности Ферми:

$$\theta = \frac{mv_{\perp}c}{h\gamma_2} = \frac{mv_{\perp}c \cdot c}{mc^2 \cdot c} = \frac{mc^2}{mc^2}\frac{v_{\perp}}{c} = \\ = \frac{v_{\perp}}{c} = \frac{1{,}1 \cdot 10^6}{3 \cdot 10^8} \approx 3 \cdot 10^{-3}\,\text{рад}. \qquad (11.97)$$

Можно решать и обратную задачу – по максимальному углу оценивать значение скорости электрона на поверхности Ферми, т.е. по спектрам углового распределения вылета фотонов определять импульсное распределение электронов.

Для электронов проводимости импульсное распределение электронов имеет вид обращенной параболы с углом обреза, определяющим импульс электрона на поверхности Ферми, или *импульс Ферми* (рис. 11.35, *в*,*г*). В поликристаллических металлах и сплавах УРАФ обычно является суперпозицией параболы, отвечающей аннигиляции позитронов с электронами проводимости, и широкого гауссового хвоста, обусловленного аннигиляцией позитронов с сильно связанными электронами (*d*-электронами в переходных металлах) и электронами остова.

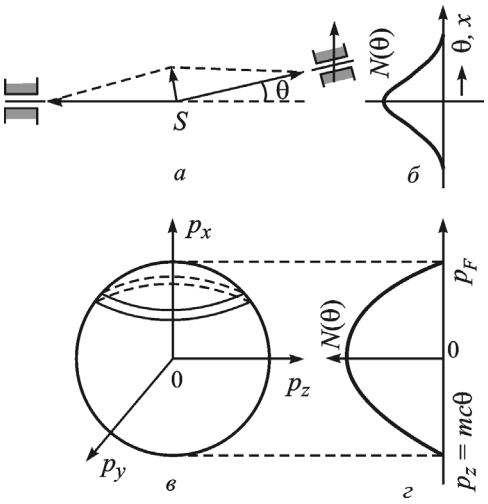


Рис. 11.35. Принципы распределения аннигиляционных фотонов (*а*); скорость счета совпадений в зависимости от угла (спектр УРАФ) (*б*); электронное распределение в импульсном пространстве для свободных электронов (*в*); спектр УРАФ для свободных электронов (*г*)

Для веществ с металлическим типом связи обычно используют аппроксимацию УРАФ суммой параболы и гауссианы. Как показано выше, электроны с квадратичным законом дисперсии описываются параболой, угол обреза которой соответствует максимальному импульсу электронов проводимости $\boldsymbol{p}_F$ (импульс Ферми), электроны же остова и сильно связанные *d*-электроны дают импульсное распределение, описываемое гауссовой функцией. Поэтому математическая модель, которая описывает однокомпонентное импульсное распределение электронно-позитронных пар (спектр УРАФ) описывается формулой:

$$N(\theta) = N_g(\theta) + N_g(\theta) = A(\theta_m^2 - \theta^2)F(|\theta_m| - |\theta|) + B\,\mathrm{e}^{-\frac{\theta^2}{C}}, \qquad (11.98)$$

$$F(|\theta_m| - |\theta|) = \begin{cases} 1, & \text{при } |\theta| < |\theta_m|, \\ 0, & \text{при } |\theta| > |\theta_m|, \end{cases}$$

где $N_p(\theta)$ – вклад от электронов проводимости; $N_g(\theta)$ – вклад от электронов ионного остова; B – нормировочная постоянная; C –параметр, характеризующий исследуемый материал. Вид экспериментальной кривой для никеля показан на рис. 11.36.

Для каждой конкретной экспериментальной кривой определяют параметры A, B, C. На участке $\theta > \theta_m$ $N(\theta) = N_g(\theta)$ и тогда $\ln N(\theta) = \ln B + (-\theta^2/C)$. В этом случае B и C можно найти по точкам пере-

сечения осей координат. Затем графическим вычитанием определяют $N_p(\theta) = N(\theta) - N_g(\theta)$.

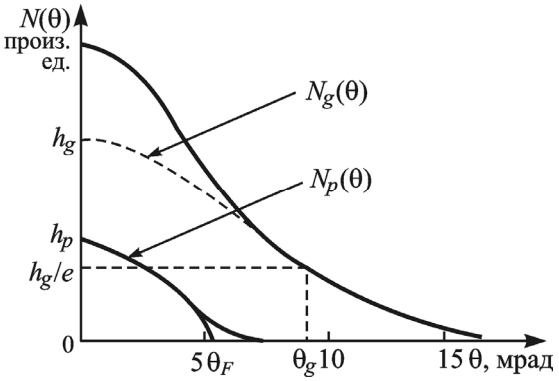


Рис. 11.36. Вид спектра УРАФ для никеля ($N_p(\theta)$ – параболическая составляющая, $N_g(\theta)$ – гауссова составляющая, h_p и h_g – высоты параболического и гауссова вклада при $\theta = 0$, θ_g – характеристический угол гауссианы, определяемый на высоте h_g/e, $e = 2{,}71$

Параметры A и B связаны с установкой, но их отношение A/B зависит от вида материала. Параметры θ_m, C и отношение площадей под кривой $N_p(\theta)$ и $N_g(\theta)$ отражают структурные свойства исследуемого вещества. θ_m – представляет импульс электрона на поверхности Ферми в радианном измерении. C – характеризует глубину проникновения волновой функции позитронов в глубь электронной оболочки. Вероятность аннигиляции со свободными электронами проводимости:

$$W_p = \frac{\int_0^{\theta_m} N_p(\alpha)\mathrm{d}\alpha}{\int_0^{\infty} N(\alpha)\mathrm{d}\alpha}. \qquad (11.99)$$

Вероятность аннигиляции со связанными электронами остова:

$$W_g = \frac{\int_0^{\infty} N_g(\alpha)\mathrm{d}\alpha}{\int_0^{\infty} N(\alpha)\mathrm{d}\alpha}. \qquad (11.100)$$

При обработке спектров сначала определяют параметры A, B, C, θ_m а потом W_p и W_g, Существует несколько подходов математиче-

ского анализа. Выбрав один из них, с помощью метода наименьших квадратов находят гладкую функцию $N(\theta)$, наилучшим образом описывающую экспериментальные точки.

Принцип работы установки для измерений УРАФ. Схема установки для измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов показана на рис. 11.37.

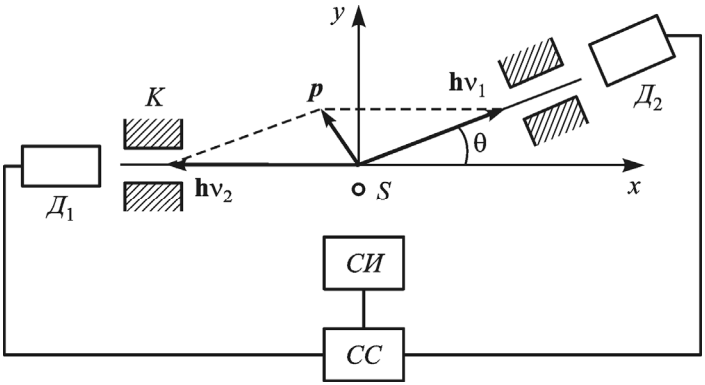


Рис. 11.37. Схема вылета аннигиляционных фотонов и схема установки для измерения угловых корреляций аннигиляции позитрона

Позитроны вылетают из источника *S* попадают на образец (на рисунке не показан) и аннигилируют с испусканием двух фотонов. Эти фотоны регистрируются детекторами $Д_1$ и $Д_2$. Если они вылетают одновременно, то схема совпадений *СС* срабатывает и на ее выходе появляется сигнал, который регистрируется счетчиком импульсов *СИ*. Ширина щели в коллиматорах, которые стоят перед детектором, определяет угловое разрешение спектрометра. Детекторы регистрируют аннигиляционное излучение 0,511 МэВ, излучение с энергией 1,274 МэВ, сопровождающее вылет позитронов, комптоновское излучение, возникающее при рассеянии γ-излучения. Поэтому электронная система должна содержать схемы дискриминации с установкой верхнего и нижнего порога дискриминации для выделения сигнала, соответствующего аннигиляционным γ-квантам. Схема совпадений должна отбирать импульсы, совпавшие по времени в пределах разрешающего времени.

Применение метода угловых корреляций для исследования структурных дефектов в материале. Расстояние, пройденное

термализованным позитроном $l = \upsilon \langle\tau\rangle$, где υ – скорость позитрона, $\langle\tau\rangle$ – среднее время жизни. Число незахваченных позитронов, прошедших путь l:

$$n = n_0 \exp(-\sigma c_v l), \tag{11.101}$$

где n_0 – количество исходных позитронов; c_v – концентрация дефектов; σ – вероятность захвата позитрона на единичный дефект; l – пройденное расстояние.

Количество захваченных позитронов на расстоянии l:

$$n_1 = n_0[1 - \exp(-\sigma c_v l)], \tag{11.102}$$

$$\bar{W}_э = W_p \frac{n}{n_0} + W_d \frac{n_1}{n_0}, \tag{11.103}$$

где $\bar{W}_э$ – экспериментально наблюдаемая вероятность аннигиляции со свободными электронами, причем $W_p \frac{n}{n_0}$ – в бездефектной области, а $W_d \frac{n_1}{n_0}$ – в дефектной области. $W_d > W_p$ – вероятность аннигиляции со свободными электронами на дефектах больше, так как позитрон находится вдали от внутренних электронов.

Подставляя n_1, n_0, n в (11.93), получим:

$$\bar{W}_э = W_d - (W_d - W_p)\exp(-\sigma c_v l). \tag{11.104}$$

Чтобы выяснить, что можно получить из этого выражения рассмотрим один тип дефектов.

При нагреве и облучении $c_v \to \infty$ и $\bar{W}_э \to W_d$.

Для чистого и отожженного материала $c_v \to 0$ и $\bar{W}_э \to W_p$.

Для определения концентрации вакансий c_v примем во внимание, что площадь вакансии $\sigma = \pi r_0^2$ (r_0 = 0,3 нм), $\tau = 1{,}4 \cdot 10^{-10}$с, υ = 3,45 см/с. В последней формуле (11.104) известны все параметры, кроме c_v.

Из эксперимента определяем значение $\bar{W}_э$, затем вычисляем c_v, предварительно определив из специальных экспериментов вероят-

ность аннигиляции W_d, когда $c_v \to \infty$ и вероятность аннигиляции в бездефектной области W_p, когда $c_v \to 0$.

11.3.5. Применение методик по аннигиляции позитронов для структурных исследований дефектов в материалах

Взаимодействие позитронов с дефектами кристаллической решётки и аннигиляционная характеристика. В металлах позитроны могут захватываться и локализоваться одиночными и дивакансиями, скоплениями вакансий, порами, пузырьками и дислокациями, включая дислокационные петли.

Отдельные межузельные атомы решетки и дефекты упаковки позитронов не захватывают. Границы зёрен могут захватывать позитроны при размерах зерен менее 1 мкм.

Возможность захвата микроскопическими порами более 1 мкм невелика.

Захват позитронов вышеуказанными дефектами можно объяснить тем, что из-за отсутствия положительных ионов при вакансиообразных дефектах и малой плотности ионов в области ступенчатых дислокаций эти дефекты на месте имеют отрицательный заряд. Они притягивают позитроны и могут их локализовать (рис. 11.38). На рисунке окружностями обозначены места расположения центров атомов, а линией и окружностью большого диаметра движение позитрона и его захват вакансией.

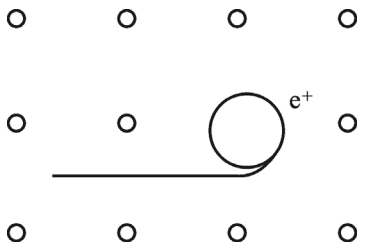


Рис. 11.38. Схема захвата позитрона вакансией

Если локализованные позитроны аннигилируют на дефектах, то вследствие пониженной плотности электронов проводимости у дефекта (нет электронов, отсутствует положительный ион) среднее время жизни позитрона повышается. Параболическая часть кривой угловой корреляции сужается (уменьшается местный импульс Ферми). Кроме того, скорость аннигиляции снижается для связанных электронов. Оба эти явления ведут к повышению среднего времени жизни на 20÷50 % в случае вакансий и дислокаций и даже до 500 %

в случае пор. Кривая угловой корреляции и аннигиляционная линия с доплеровским уширением уменьшаются по ширине, максимум кривой возрастает (кривые нормированы на одинаковую поверхность). Возрастание максимума кривой угловой корреляции составляет 10÷20 % в случае дислокаций и вакансий, а в случае пор может возрасти в 5 раз.

Аннигиляция позитронов представляет собой удобный метод исследования электронных структур дефектов, так как при высоких концентрациях дефектов практически все позитроны аннигилируют на дефектах,

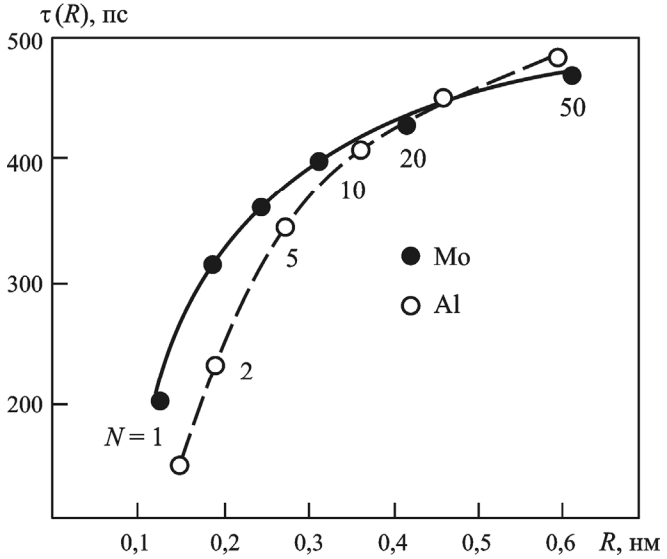


Рис. 11.39. Зависимость среднего времени жизни позитронов от радиуса пор в скоплениях вакансий (N – количество вакансий в порах)

Большое практическое значение имеет сильная зависимость аннигиляционной характеристики от размеров скоплений вакансий. Как видно на рис. 11.39, аннигиляция чувствительна в отношении небольших скоплений вакансий, которые не определяются в электронном микроскопе, и позволяет определить величину этих скоплений при $R \geq 0{,}5$ нм. Среднее время жизни позитрона теряет свою чувствительность, когда превышено значение насыщения (~500 пс). Следует подчеркнуть, что речь идет о среднем времени

жизни. Процесс взаимодействия позитронов с электронами вещества имеет случайный характер и отдельные позитроны могут иметь время жизни превышающее 2000 пс.

11.3.6. Применение метода аннигиляции позитронов в физическом материаловедении

Основные процессы перестройки структурно-фазового состояния материалов и дефектов в них, изучаемые методом аннигиляции позитронов, приведены в табл. 11.3.

Таблица 11.3

Возможности применения ПАС для различных объектов исследования

Объект исследования	Процессы в твердом теле
Несовершенства кристаллического строения	Вакансии: в тепловом равновесии, энтальпия образования и концентрация в металлах. Эффективная энтальпия образования вакансий в сплавах. Дефекты, вводимые деформацией, концентрация вакансий, плотность дислокаций, отдых и рекристаллизация. Образование скопления вакансий. Дефекты вследствие облучения и закалки: залечивание точечных дефектов, взаимодействие с посторонними элементами, образование скоплений точечных дефектов, поры и пузырьки.
Фазовые переходы	Переход из твердого состояния в жидкое и структура жидких металлов. Структурные фазовые переходы. Образование дефектов при полиморфном мартенситном превращении. Переход порядок – неупорядоченное состояние. Процессы расслоения: образование и растворение зон Гинье–Престона и некогерентных выделений; спинодальный распад, эвтектическое расслоение.
Прочие области	Исследование свойств поверхностей. Абсорбция и адсорбция. Окисление и коррозия. Анализ профиля дефектов при обработке поверхности или имплантации.

Определение энергии и энтальпии образования дефектов. Для анализа дефектов введено понятие *F*-фактора, которым может быть любой параметр (например, <τ> – среднее время жизни, *H*-параметр, *S*-параметр), полученный из временных, доплеровских или угловых измерений.

Смысл параметров *S* и *H* становится понятным из рис. 11.40.

$$S = \frac{\sum_{i=-l}^{i=l} N_i}{\sum_{i=-\infty}^{i=\infty} N_i}, \qquad H = \frac{\int_{-l}^{+l} J(\theta)\mathrm{d}\theta}{\int_{-\infty}^{+\infty} J(\theta)\mathrm{d}\theta}.$$

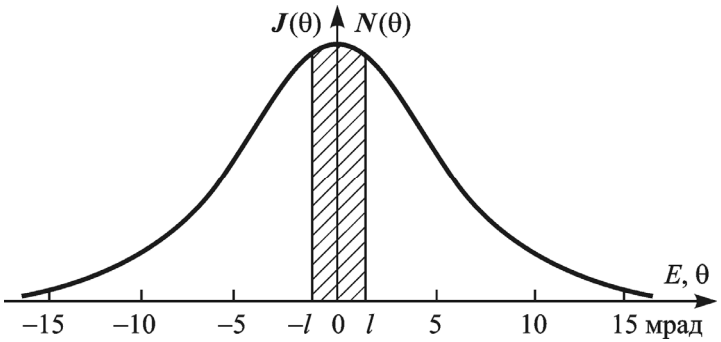


Рис. 11.40. Демонстрация параметров *S* и *H*

Влияние захвата позитронов дефектамина параметр *F* является существенно нелинейным (рис. 11.41). Когда концентрация дефектов низкая, захват позитронов фактически незаметен, и аннигиляция позитронов происходит из свободного состояния. Когда концентрация дефектов большая и $F \approx F_d$, заметна аннигиляция как свободных, так и захваченных позитронов. При высокой концентрации дефектов наступает «насыщение захвата», т.е. все позитроны, попавшие в образец, аннигилируют из локализованного состояния и нет зависимости параметра аннигиляционного спектра от концентрации дефектов.

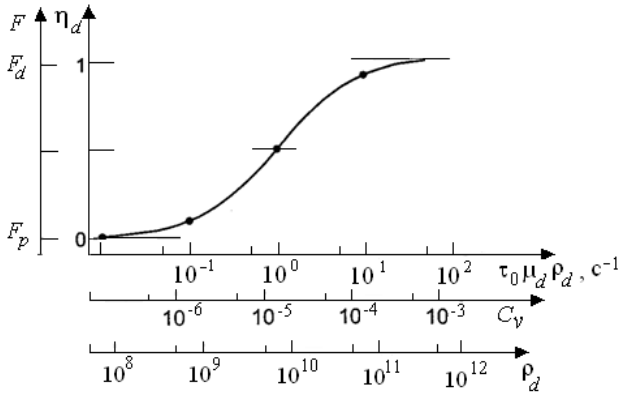


Рис. 11.41. Зависимость параметра аннигиляционного спектра F и коэффициента захвата η от концентрации дефектов для типичного металла $c\tau_0 = 130$ пс в бездефектной области (c_v – концентрация моновакансий, ρ_d – концентрация дислокаций)

Удельная скорость захвата позитрона μ зависит от природы дефекта, например, для моновакансий $\mu_v = 5 \cdot 10^{14}$ с$^{-1}$, а для дислокаций $\mu_d = 1$см$^2 \cdot$ с$^{-1}$. Значения удельных скоростей захвата позитрона определяют пределы чувствительности метода ПАС к дефектам кристаллического строения. Вакансиимеметодом ПАС наблюдаются при $c_v \geq 10^{-7} \div 10^{-6}$, а при $c_v \cong 10^{-4}$ все позитроны захвачены вакансиями. Дислокации заметны с $\rho_d \geq 10^8$ см$^{-2}$, а при $\rho_d \cong 10^{11} \div 10^{12}$ см$^{-2}$ наступает насыщение захвата. Максимальная чувствительность метода в отношении изменения концентрации дефектов достигается в точке $F = (F_p + F_d)/2$, т.е. при $C_d = 1/\tau_p \mu_d$. Это соответствует $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ вакансий на атом или $8 \cdot 10^{-9}$ длины линии дислокаций на см^3.

Концентрация вакансионных дефектов в металлах изменяется с температурой по известному закону Аррениуса

$$c_v = \text{const} \cdot \exp(S_v/\text{k}) \cdot \exp(-E_v/\text{k}T),$$

где S_v, E_v – энтропия и энергия образования вакансий, соответственно.

Для определения энергии образования дефектов E_v предварительно проводят определение F параметра в бездефектном кристалле – F_p, в дефектной области кристалла – F_d. Далее определяют

зависимость параметра F от температуры – $F(T)$ и определяют E_v из соотношения:

$$\frac{F(T)-F_p}{F_d-F(T)}=\frac{\mu_d}{\lambda_p}\exp\left(\frac{S_v}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \qquad (11.105)$$

где $\lambda_p = 1/\tau_p$, τ_p – время жизни позитронов в бездефектной области кристалла, μ_d – удельная скорость захвата дефекта на единичный дефект.

Получив экспериментальные точки, строят график в полулогарифмических координатах (рис. 11.42).

По углу наклона определяют энергию образования дефектов – E_v. Экспериментально установлено, что в тех случаях, когда величины значения параметров F_d и F_p определены корректно, метод ПАС дает возможность находить значение E_v с точностью до 0,01 эВ. Это большое преимущество, так как другие методы начинают чувствовать вакансии при температурах близких к температуре плавления.

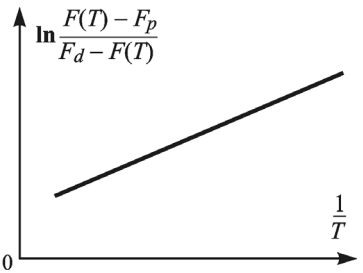


Рис. 11.42. Логарифмическая зависимость по формуле (11.105)

По точкам пересечения прямых с осью ординат определяют $\frac{\mu_d}{\lambda_p}\exp\left(\frac{S_v}{k}\right)$ для точки $\frac{1}{T}=0$. Поскольку λ_p обычно известно, получаем произведение $\mu_d \exp\left(\frac{S_v}{k}\right)$. Зная μ_d, можно найти энтропию образования вакансий S_v. С другой стороны, зная S_v, например, из уравнения $c_v=\frac{\mu_d}{\lambda_p}\exp\left(\frac{S_v}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$ (где c_v – концентрация дефектов из дифференциальной дилатометрии), можно определить значение μ_d.

Для ряда тугоплавких металлов определена энергия образования одиночных вакансий. Это имеет большое значение, так как помогает найти энергию перемещения одиночных вакансий, а по измере-

ниям зависимости скорости захвата позитронов от давления можно вычислить объем вакансий.

Определение концентрации дефектов из спектров угловой корреляции и доплеровского уширения. Любой аннигиляционный (линейный) параметр, например, среднее время жизни, H – или S – параметр можно представить в виде: $W_э = p_1 W_p + p_2 W_d$, где $W_э$ – экспериментально наблюдаемый параметр, W_p – параметр, определенный для бездефектного материала, W_d – параметр в материале, насыщенном дефектами $c_v \sim \infty$. Значения параметров W_p и W_d измеряют заранее. Параметры p_1 и p_2 – соответствующие доли позитронов, аннигилирующие в бездефектном и дефектном материалах, причем $p_1 + p_2 = 1$. Исходя из вышесказанного следует:

$$p_1 = \lambda_p \int_0^\infty e^{-(\lambda_p + \mu_d c_v)t} dt = \frac{\lambda_p}{\lambda_p + \mu_d c_v}; \qquad (11.106а)$$

$$W_e = p_1 W_p + (1 - p_1) W_d = p_1 (W_p - W_d), \qquad (11.106б)$$

$$p_1 = \frac{W_э - W_d}{W_p - W_d} = \frac{\lambda_p}{\lambda_p + \mu_d c_v}, \qquad (11.106в)$$

откуда

$$\mu_d c_v = \lambda_p \left(\frac{W_э - W_d}{W_p - W_d} - 1 \right), \qquad (11.106г)$$

где параметры λ_p и λ_d определяют заранее из других экспериментов, μ_d – скорость захвата позитронов на одиночный дефект (c^{-1}). В соответствии с формулой (11.106г), измерив параметры W в бездефектном и дефектном образцах, можно следить за изменениями концентрации вакансий в процессах обработки образцов, например, ковки, прокатки, облучения и отжига.

Вакансии в полиморфных металлах. Экспериментально выявлено, что в металлических системах, не претерпевающих полиморфных превращений (ПП), температурная зависимость аннигиляционных параметров обычно имеет плавный сигмоидальный вид (см. рис. 11.33 и рис. 11.41). Однако при наличии ПП вид этой температурной зависимости усложняется. На рис. 11.43 приведены данные исследования энергетических характеристик вакансий и их концентрации в железе, испытывающем ПП ОЦК→ГЦК→ОЦК.

Измерен *S*-параметр (скорость счета аннигиляционных событий в области максимума спектра УРАФ).

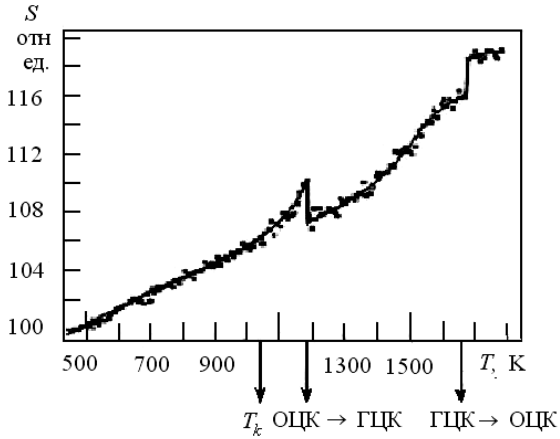


Рис. 11.43. Температурная зависимость *S*-параметра для железа

При нагреве образца выше $T = 1000$ К в ОЦК фазе железа S – параметр начинает экспоненциально возрастать. Следует отметить, что переход через температуру магнитного превращения из ферромагнитного состояния в парамагнитное не сказывается на зависимости S – параметра. При температуре структурного превращения ОЦК→ГЦК наблюдается резкое уменьшение S – параметра. При дальнейшем нагреве образца S – параметр снова возрастает по экспоненциальному закону до точки превращения ГЦК → ОЦК при $T = 1663$ К, но с другой скоростью. При ПП ГЦК → ОЦК S–параметр скачком возрастает. Скачки S – параметра объясняют изменением энергии активации образования вакансий: E_v в γ-Fe (ГЦК) примерно на 0,2 эВ выше, чем в α-Fe (ОЦК). Таким прямым методом установлено, что E_v зависит от типа кристаллической решетки. Резкое снижение S – параметрапри α → γ ПП связано с уменьшением концентрации вакансий при превращении в структуру с большей E_v. По литературным данным энергии образования вакансий в ОЦК и ГЦК фазах 1,6 и 1,8 эВ соответственно.

Таким образом, ПАС может успешно применяться для изучения электронной структуры, поверхности Ферми. Позитроны локали-

зуются в вакансиях и дислокациях, на поверхности раздела. ПАС позволяет проследить качественно эволюцию изменения микроструктуры и определить тип дефектов в наноструктурных интерметаллических материалах, что помогает построению моделей структуры и лучшему пониманию свойств этих материалов. Возможности ПАС для исследования электронной структуры металлов и сплавов используются при определении типа и концентрации дефектов, определения энергии образования и энтальпии дефектов, определения энергии Ферми.

11.4. Активационный анализ

Активационный анализ основывается на ядерных взаимодействиях и свойствах возбужденных (радиоактивных) атомных ядер. Особенность анализа – нечувствительность к химическому состоянию атомов определяемого элемента. Активационный анализ способен давать только общее (валовое) содержание элемента в пробе.

Активационный анализ относится к основным ядерно-физическим методам обнаружения и определения содержания элементов в различных материалах и объектах окружающей среды. Метод базируется на фундаментальных понятиях и данных о структуре атомных ядер, сечениях ядерных реакций, схемах и вероятностях распада радионуклидов, энергиях излучения, а также на современных способах разделения и предварительного концентрирования элементов. Широкое распространение активационный анализ получил благодаря таким преимуществам перед другими методами, как обнаружение малых количеств элементов ($10^{-12} \div 10^{-13}$г), экспрессность и воспроизводимость анализа, возможность неразрушающего одновременного определения в пробе 20 и более элементов. Большое значение имеет возможность проведения анализа в диапазоне массы образцов от нескольких микрограммов до нескольких сотен граммов. Следует отметить, что относительная погрешность определения содержания элементов в пробах активационным методом не выходит за пределы 10 %, а воспроизводимость составляет 5–15 % и может быть доведена до 0,1–0,5 % при серийных анализах.

11.4.1. Физические основы активационного анализа

При выполнении анализа исследуемую пробу облучают потоком ядерных частиц или фотонов с достаточной энергией. В результате воздействия излучения изменяются состояния облучаемых ядер. Изменение может произойти в составе нуклонов и (или) в энергетическом состоянии ядра. Активационный анализ элементного состава проводят по спектрам вторичного излучения, которое может быть зарегистрировано, или в момент облучения или через некоторое время, называемое временем охлаждения. Каждый радиоактивный изотоп обладает своими свойственными только ему одному характеристиками: периодом полураспада $T_{1/2}$ и энергией излучения $E_{изл}$, которые никогда не совпадают с аналогичными характеристиками других изотопов; эти характеристики собраны в таблицы. Поэтому, если определить вид излучения и измерить $E_{изл}$ и (или) $T_{1/2}$ изотопов, присутствующих в активированном образце, то по таблицам можно провести их идентификацию (т.е. установить порядковый номер и массовое число). Ядерные реакции, которые при выбранном способе активирования приводят к образованию тех или иных радиоактивных изотопов, обычно хорошо известны, и с их помощью легко найти, из каких исходных изотопов образовались обнаруженные в активированном образце радиоактивные изотопы, т.е. определить исходный состав исследуемого материала.

Для понимания процесса активации рассмотрим модель составного ядра. В этой модели процесс ядерного взаимодействия состоит из двух независимых стадий:

- поглощение бомбардирующей частицы (фотона) ядром и распределение ее энергии между нуклонами ядра;
- испускание ядром частицы (иногда нескольких частиц или фотона), которая уносит избыточную энергию.

Образовавшееся конечное ядро часто оказывается в возбужденном состоянии и переходит в основное путем испускания одного или нескольких фотонов. Реакции протекают с выделением (экзотермические) или поглощением (эндотермические) энергии. Последние могут происходить, если энергия активирующего излучения превышает некоторый уровень (порог реакции).

$$E = [Q]\,(m_a + M_a)/M_a, \qquad (11.107)$$

где m_a – масса бомбардирующей частицы, M_a – массовое число ядер A, $[Q]$ – абсолютное значение энергии реакции. Для фотонов $E_{\text{пор}} = [Q]$.

Вероятность протекания ядерной реакции характеризуется сечением реакции σ. Единица измерения сечения: 1 барн = 10^{-28} м^2. Если при ядерном взаимодействии образуется радионуклид, то сечение обозначается как сечение активации σ_a.

Следующий параметр, который характеризует ядерные реакции – «выход ядерной реакции», который является отношением числа прошедших актов ядерного взаимодействия к числу прошедших через мишень бомбардирующих частиц.

Скорость ядерной реакции в заданных условиях облучения

$$\mathrm{d}N_b/\mathrm{d}t = \Phi\,\sigma N_a, \tag{11.108}$$

где N_b – число атомов продукта реакции; N_a – число исходных атомов; Φ – плотность потока активирующего излучения (частиц/см^2/с).

Тогда *выход ядерной реакции*

$$Y = \frac{\mathrm{d}N_b / \mathrm{d}t}{\Phi} = \sigma N_a . \tag{11.109}$$

Это справедливо для моноэнергетического излучения. Если поток излучения характеризуется спектральным распределением, то в уравнении (11.109) следует использовать интегральные величины

$$Y = N_a \int_0^{E_{\max}} \Phi_0(E)\sigma(E)\mathrm{d}E , \tag{11.110}$$

где $\Phi_0(E)$ – спектральное распределение активирующего излучения при единичном значении параметра, измеряемого в эксперименте; $\sigma(E)$ – функция возбуждения ядерной реакции, показывающая изменение сечения реакции с энергией активирующего излучения.

Выход реакции более наглядно выявляет аналитические возможности метода в случае сложного хода кривой возбуждения ($\sigma(E)$), применения активирующего излучения со сплошным энергетическим спектром или при облучении проб, толщина которых превосходит пробег бомбардирующих частиц.

Наибольшее значение для активационного анализа имеют гамма-излучение и бета-распад.

К активационному анализу относятся методы *качественного* и *количественного* анализа состава вещества, которые основаны на измерении *интенсивности* и *энергетического распределения* ионизирующего излучения, возникающего вследствие индуцированного изменения состояния ядер элементов.

В аналитических целях находит применение регистрация ядерных частиц и фотонов, испускаемых как непосредственно в процессе ядерного взаимодействия (*мгновенное излучение*), так и при распаде образовавшихся радионуклидов (*задержанное излучение*). Второй метод применяется чаще.

Уравнение активации. В практике активационного анализа в основном количественные результаты получают путем измерения интенсивности ионизирующего излучения радионуклидов, образовавшихся в процессе облучения пробы потоком активирующего излучения.

Рассмотрим простой случай – облучение одного нуклида моноэнергетическим излучением.

Пусть ядерная реакция $A(a, b)B$, которая характеризуется сечением активации σ_a, постоянной распада λ конечного продукта N_b. Скорость накопления радионуклидов определяется двумя процессами, включая скорость образования в результате ядерных взаимодействий и скорость исчезновения при радиоактивном распаде.

$$dN_b/dt = \Phi\sigma_a N_a - \lambda N_b. \qquad (11.111)$$

Пусть Φ, σ_a, N_a не изменяются в течение времени активации. Количество атомов N_b радионуклида B, накопившихся за время $t_{обл}$, можно получить, интегрируя уравнение (11.111).

С учетом начальных условий $t = 0$, $N_b = 0$, $C = \Phi\sigma_a N_a$

$$N_b = \frac{\Phi\sigma_a N_a \left(1 - e^{-\lambda t_{обл}}\right)}{\lambda}. \qquad (11.112)$$

После облучения часть времени затрачивается на охлаждение – $t_{охлж}$, затем производится измерение числа распадов за определенный промежуток времени $t_{изм}$. Зависимость активности образца от

времени, соответствующая изменению числа N_b (11.113), показана на рис. 11.44.

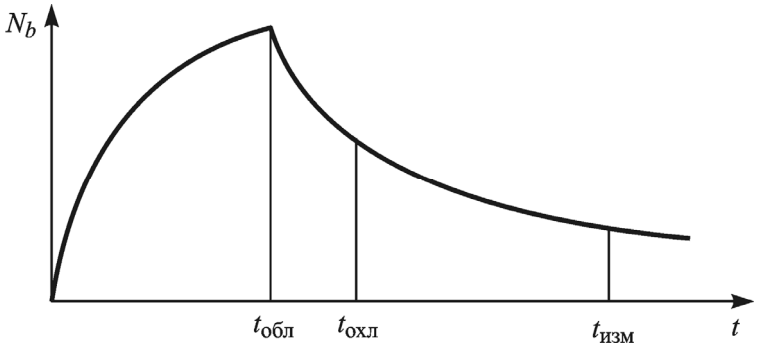


Рис. 11. 44. Зависимость числа радионуклидов от времени

$$N_b = \frac{\Phi\sigma_a N_A \left(1 - e^{-\lambda t_{обл}}\right)}{\lambda} e^{-\lambda t_{охл}} e^{-\lambda t_{изм}}. \qquad (11.113)$$

Число зарегистрированных частиц будет:

$$N_d = \frac{\Phi\sigma_a N_A}{\lambda}\left(1 - e^{-\lambda t_{обл}}\right) e^{-\lambda t_{охл}} \left(1 - e^{-\lambda t_{изм}}\right). \qquad (11.114)$$

Принимая во внимание, что число определяемых атомов N_a равно

$$N_a = \frac{m_x}{M} N_A \xi\, \varepsilon, \qquad (11.115)$$

где m_x – определяемое количество вещества; M – молярная или атомная масса определяемого элемента; N_A – число Авогадро; ξ – изотопное распространение; ε – эффективность регистрации; выражение для N_d примет вид:

$$N_d = \frac{\Phi\sigma_a}{\lambda}\frac{m_x}{M} N_A \xi\varepsilon\left(1 - e^{-\lambda t_{обл}}\right) e^{-\lambda t_{охл}} \left(1 - e^{-\lambda t_{изм}}\right). \qquad (11.116)$$

Рассмотрим несколько примеров определения массы какого либо вещества, при этом учтем, что $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$.

Пример 1. Если $t_{изм}/T_{1/2} << 1$, то

$$\left(1-e^{-\lambda t_{изм}}\right)=\left(1-e^{-\ln 2 t_{изм}/T_{1/2}}\right). \qquad (11.117)$$

Раскладывая в ряд экспоненту и рассматривая первый член, получим

$$1-\left(1-\frac{\ln 2\ t_{изм}}{T_{1/2}}\right)=\frac{\ln 2\ t_{изм}}{T_{1/2}}. \qquad (11.118)$$

Число зарегистрированных импульсов равно:

$$N_d=\frac{\Phi\sigma_a m_x}{M}N_A\xi\varepsilon\left(1-e^{-\lambda t_{обл}}\right)e^{-\lambda t_{охл}}t_{изм}. \qquad (11.119)$$

Активность определяется как

$$a_d=\frac{N_d}{t_{изм}}=\frac{\Phi\sigma_a m_x}{M}N_A\xi\varepsilon\left(1-e^{-\lambda t_{обл}}\right)e^{-\lambda t_{охл}}. \qquad (11.120)$$

Зная активность a_d по формуле (11.120) можно вычислить m_x.

Пример 2. Если $\lambda t_{обл}\to\infty$, т.е. $t_{обл} >> T_{1/2}$, то активность определяют по формуле

$$a_d=\frac{N_d}{t_{изм}}=\frac{\Phi\sigma_a m_x}{M}N_A\xi\varepsilon, \qquad (11.121)$$

a_d – активность насыщения.

Масса определяемого элемента вычисляется по формуле

$$m_x=\frac{a_d M}{N_A\Phi\sigma_a\xi\varepsilon\left(1-e^{-\lambda t_{обл}}\right)e^{-\lambda t_{охл}}}. \qquad (11.122)$$

11.4.2. Количественные методы определения концентрации

Активируя тот или иной химический элемент в изучаемом материале и измеряя радиоактивность, можно определить концентрацию элемента.

Для количественного анализа рассмотрим методы абсолютный и эталонов.

Абсолютный метод. Используя уравнения (11.121) (или 11.122), измерив абсолютную активность a_d (число импульсов), приняв во внимание условия облучения и измерения (Ф, $t_{обл}$, $t_{охл}$), табличные значения ядерных параметров (N_A, σ_a, M, ξ, λ) и эффективность регистрации ε, можно рассчитать количество заданного элемента. Абсолютный метод используется редко, так как сложно получить точные данные о потоке Ф, его равномерности по сечению и во времени.

Метод эталонов. Многие трудности, свойственные абсолютному методу, можно обойти, если вместе с пробой облучать эталон с известным содержанием анализируемого элемента. В этом случае используется формула

$$m_x/m_э = a_x/a_э\,, \qquad (11.123)$$

где m_x и $m_э$ – количество элемента в пробе и эталоне, a_x и $a_э$ – активности (скорости счета) пробы и эталона.

В случае метода эталонов нет необходимости точно знать плотность потока активирующего излучения. Отпадает требование к постоянству интенсивности активирующего излучения. Погрешности величины сечения активации и изменения в энергетическом спектре активирующего излучения не оказывают влияния на конечные результаты.

В зависимости от концентрации определяемого элемента, наличии мешающих изотопов применяют разные виды количественного анализа, которые описаны ниже. При проведении количественного анализа существует определенная последовательность действий, которая на первых этапах одинакова.

Инструментальный и радиохимический анализ. Облучение исследуемых проб приводит к образованию смеси радионуклидов различных химических элементов, входящих в пробу. Идентификацию отдельных радионуклидов осуществляют либо по их ядерно-физическим свойствам (энергия и вид испускаемых частиц, период полураспада), применяя для этих целей счетчики γ-квантов и β-частиц и γ-спектрометры, либо измеряя активность радионуклида в течение какого-то времени для установления его периода полураспада. Данные об интенсивности отдельных видов излучения,

принадлежность которых установлена, используют для расчета содержания элементов в исследуемой пробе.

На рис. 11.45 показан пример определения элементного состава образца по спектрам гамма-излучения ядер примеси.

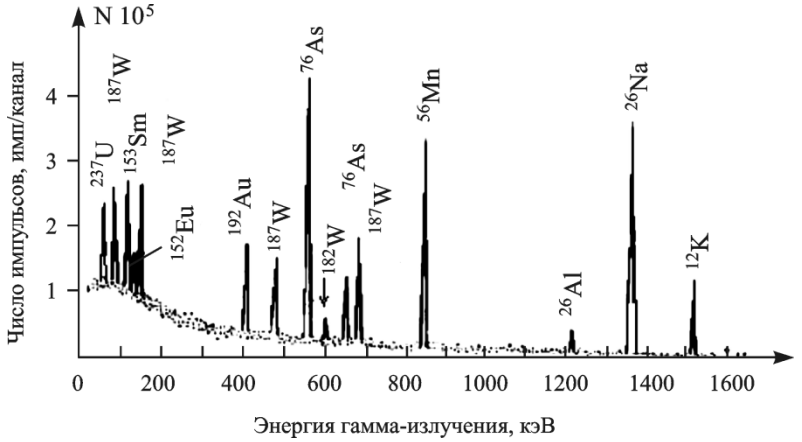


Рис. 11.45. Гамма спектр активированного образца

На рисунке видны пики разлучных интенсивностей, соответствующих разным энергиям. Сопоставление данного спектра с известными данными позволяет определить принадлежность отдельных линий спектра образовавшимся радионуклидам. Как видно на рисунке некоторые радионуклиды, например ^{187}W, имеют несколько линий, соответствующих разным энергиям, что в принципе повышает точность определения вида радионуклида.

Используя выражения (11.116) или (11.123), по измеренным значениям активности вычисляют содержание исследуемого элемента m_x в пробе.

Такое исследование без разрушения образцов называют *инструментальным активационным анализом*. Если же при облучении пробы получается сложная смесь радионуклидов и ее невозможно расшифровать из-за совпадения или наложения близких по энергии гамма-квантов, то облученную пробу растворяют, проводят радиохимически чистое выделение отдельных элементов или группы элементов и затем по измеренной активности радионукли-

дов рассчитывают содержание элементов. Такой вариант называется *активационным анализом с радиохимическим разделением*.

Общий ход активационного анализа на первых этапах одинаков для инструментального и радиохимического анализа и показан на рис. 11.46. При радиохимическом варианте достигают более высокой чувствительности для элементов, радионуклиды которых имеют большие периоды полураспада.

11.4.3. Нейтронно-активационный анализ

Этот анализ основан на активации ядер вещества нейтронами. Взаимодействие нейтронов с ядрами может происходить при всех энергиях, так как нейтроны не обладают электрическим зарядом, и для их проникновения в ядро нет потенциального барьера.

При прохождении потока нейтронов через вещество нейтрон захватывается ядром, и образуется составное ядро в возбужденном состоянии с энергией $E' = E_n + \varepsilon_{св}$, где $\varepsilon_{св}$ – энергия связи нейтрона с ядром. Переход в низшее энергетическое состояние может совершаться различными путями, с испусканием γ-квантов, нейтронов, протонов или делением ядра. Выделяют следующие процессы:

а) радиационный захват $(n, \gamma_{кв})$;

б) расщепление с вылетом заряженных частиц (n, p) и (n, α);

в) эмиссия нейтронов $(n, 2n)$;

г) деление ядра (n, f);

д) неупругое рассеяние (n, n').

Вероятность образования составного ядра характеризуется полным сечением взаимодействия нейтронов с веществом, а вероятность какого-либо процесса, например $(n, \gamma_{кв})$; – парциальным сечением.

Активационный анализ проводят с помощью регистрации излучения, возникающего при распаде составного ядра. Активация нейтронами ведет преимущественно к появлению β-активных ядер. В результате β-распада дочернее ядро может оказаться не только в основном, но в возбужденном состоянии. Снятие возбуждения сопровождается излучением фотонов. Важно, что каждый сорт радиоактивных ядер характеризуется собственной энергией гамма-излучения, сопутствующего β-распаду. Это обеспечивает возмож-

ность избирательного определения одного или нескольких элементов. Обычно регистрируют γ-излучение объектов, активированных нейтронами, в широком диапазоне энергий, вследствие чего получаемый γ-спектр содержит информацию о концентрации целого ряда химических элементов

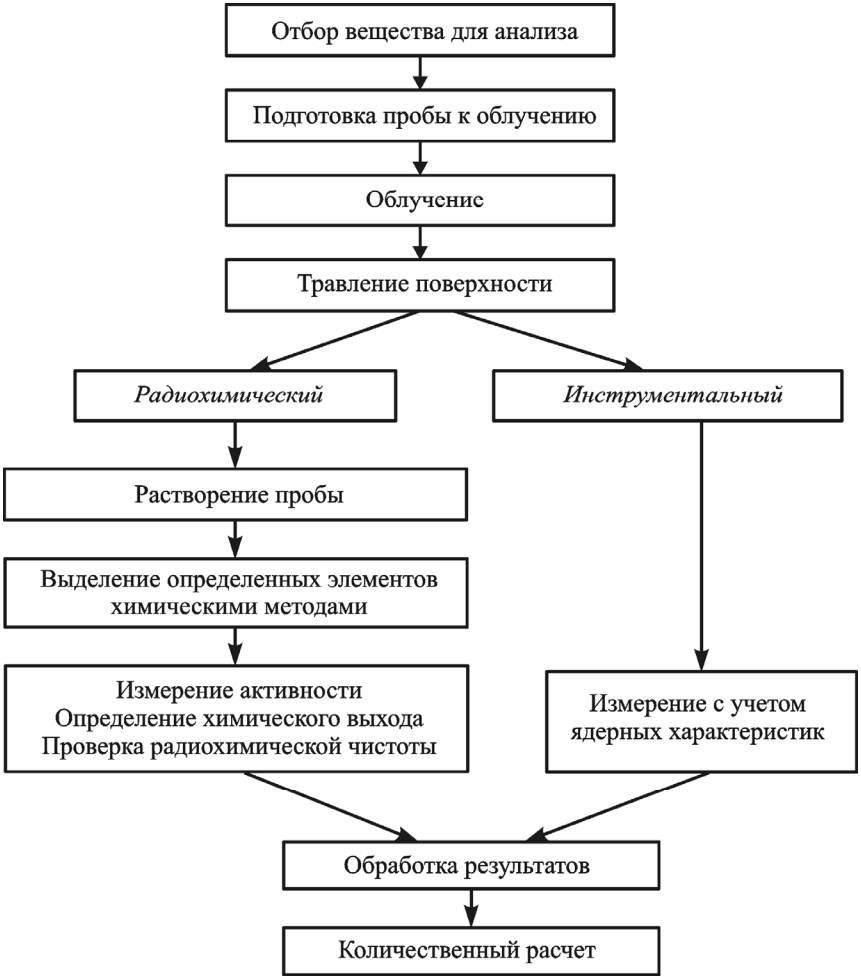


Рис. 11.46. Схема проведения радиохимического и инструментального активационного анализа

В активационном анализе наиболее часто используют:

– тепловые нейтроны 0,005 эВ < $E_n \leq$ 0,4эВ;

– резонансные 0,4 эВ < E_n < 1000 эВ;

– быстрые 0,5 МэВ < $E_n \leq$ 50 МэВ.

Наибольшее сечение взаимодействия наблюдается у тепловых нейтронов рис. 11.47.

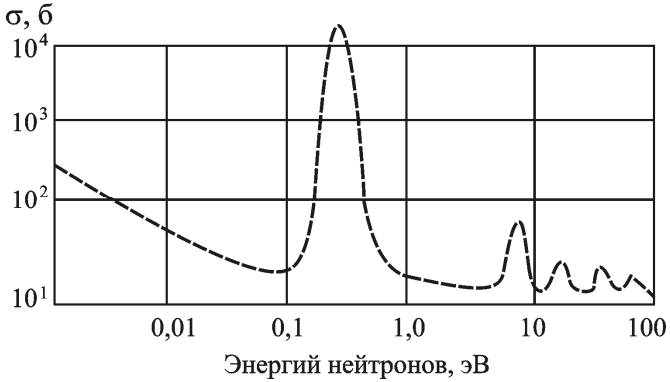


Рис. 11.47. Зависимость сечения взаимодействия нейтронов с веществом от энергии нейтронов

Монотонный ход зависимости полного сечения от энергии, т.е. от скорости ($\sigma \sim 1/\upsilon$) нарушается при резонансном поглощении нейтронов ядрами, которое наблюдается при совпадении энергии возбуждения с одним из энергетических уровней составного ядра.

Методы нейтронного активационного анализа. Нейтронный активационный анализ возможен на тепловых, резонансных и быстрых нейтронах. Каждая группа нейтронов характеризуется особенностями взаимодействия нейтронов с веществом и частично методическими особенностями аналитических определений. Аналитические возможности этих методов существенно различны, поэтому они находят применение для решения разнородных задач, дополняя друг друга.

Активационный анализ на тепловых нейтронах является ведущим методом активационного анализа. Достоинства метода обусловлены тем, что при облучении большинства элементов протекает только одна ядерная реакция (n, $\gamma_{кв}$), в результате которой обра-

зуется радионуклид исходного элемента и тем, что по реакции $(n, \gamma_{кв})$ происходит образование радиоизотопов, у подавляющего большинства элементов периодической системы (т.е. метод универсален).

Аналитические определения возможны не только по излучению радиоизотопов, но и по мгновенному гамма-излучению радиационного захвата, и это расширяет возможности метода.

Сечения реакции $(n, \gamma_{кв})$ высоки, что повышает чувствительность метода. В этом отношении активационный анализ на тепловых нейтронах превосходит другие методы активационного анализа. Дополнительный благоприятный фактор это наличие набора источников нейтронов, которые перекрывают широкий диапазон плотностей потока тепловых нейтронов.

Активационный анализ на резонансных нейтронах основан на том, что у многих изотопов функция возбуждения при определенной энергии нейтронов имеет резонансные пики, в области которых сечение радиационного захвата достигает высоких значений и превосходит на два порядка сечения активации для тепловых нейтронов. Такой характер функции возбуждения дает возможность для проведения избирательной активации элементов. Но сложности заключаются в том, что нет источника моноэнергетических нейтронов. Резонансные нейтроны получают в процессе замедления быстрых нейтронов.

Активационный анализ на резонансных нейтронах представлен тремя вариантами:

1) облучение с нерезонансным фильтром;

2) облучение с резонансным фильтром;

3) анализ по времени замедления нейтронов.

Первый вариант применяют для подавления тепловых нейтронов, используя кадмиевые или борные фильтры, для поглощения тепловых нейтронов, увеличивая долю резонансных нейтронов и повышая избирательность на два порядка.

Второй вариант позволяет повысить избирательность на анализируемой компоненте, если вместе с кадмиевым фильтром ввести резонансный поглотитель нейтронов. При облучении пробы уменьшается активация компонента, совпадающего с резонансным поглотителем.

Третий вариант – анализ по времени замедления нейтронов. Суть метода состоит в том, что замедление импульсного потока быстрых нейтронов в замедлителе из тяжелого элемента происходит синхронно во времени. Энергия нейтронов пропорциональна длительности процесса замедления. Когда энергия нейтронов снизится до энергии резонансных нейтронов ($E_n = E_{\text{рез}}$) происходит интенсивное поглощение нейтронов, которое сопровождается испусканием мгновенного γ-излучения. По интенсивности гамма- излучения оценивают количества резонансного поглотителя, а длительность интервала замедления, которая характеризует энергию резонансных нейтронов, используют как дополнительную информацию для идентификации элемента.

Активационный анализ на быстрых нейтронах. Для быстрых нейтронов реакций (n, γ) мало, и главную роль играют пороговые реакции (n, $2n$) и (n, n'). $E_n \sim 1 \div 10$ МэВ, $\sigma = 0{,}01 \div 1$ барн. При использовании быстрых нейтронов падает чувствительность определения, но уменьшается влияние вещества пробы на поток нейтронов (исчезает эффект экранирования).

Применяется для анализа O, N, S, F и других элементов, для которых анализ на тепловых нейтронах неблагоприятен.

11.4.4. Активационный анализ на заряженных частицах

При использовании заряженных частиц практическое применение находят протоны p, дейтроны d, ядра трития ^{3}He и α-частицы. Применяют также ионы C^+, O^+. В качестве источников заряженных частиц используют изотопные источники, и циклотроны. Реакции на заряженных частицах различные: (p, γ); (p, α); (p, n) и т.д. Большое число реакций не помеха, так как часто образуются стабильные изотопы или изотопы с коротким периодом полураспада.

Активационный анализ на заряженных частицах проводится для определения микропримесей в особо чистых материалах, т.е. для определения содержания O, C, N, Be, B, Li и других элементов до $Z = 23$. Это связано с тем, что $E_{\text{пор}} = f(Z)$, элементы с большим Z имеют большую пороговую реакцию, поэтому этот метод используется для анализа легких элементов, когда нейтронный активационный анализ применять нельзя. Зависимость сечения активации от энергии показана на рис. 11.48.

В ряде случаев при активационном анализе на заряженных частицах проявляется резонансное поглощение частиц. При резонансах резко возрастает чувствительность для определения элементов (например, для определения фтора в Zr найден резонанс для протонов в области энергий 400 кэВ).

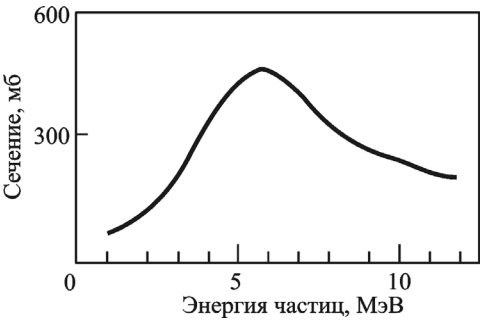


Рис. 11.48. Зависимость сечения активации от энергии заряженных частиц

Особенностью использования заряженных частиц является то, что:

1. Реакции активационного анализа являются пороговыми с сечением $\sigma = 0{,}001 \div 1$ барн (порог связан с кулоновским барьером), однако возможен туннельный эффект. Наблюдается быстрый рост при превышении пороговой реакции, а затем – медленный спад, связанный с появлением конкуренции со стороны других реакций (см. рис. 11.48).

2. Частицы быстро теряют энергию. Для тяжелых частиц потери энергии примерно одинаковы ($R_{\text{проб}} \sim E_{\text{начальн}}$) для всех частиц, причем они практически не отклоняются от первоначального направления.

3. На небольших глубинах ~100 мкм теряется много энергии и поэтому выделяется большое количество тепла, что требует охлаждения мишени.

4. Необходимо облучать тонкие слои, чтобы не учитывать потери энергии, но при этом тщательно следить за чистотой поверхности (при создании вакуума масляным насосом, пары масел могут сесть на поверхность и исказить данные о концентрации углерода).

5. Может наблюдаться потеря вещества мишени, обусловленная эффектом отдачи ядер (или испарение за счет подогрева).

При ядерной реакции в процессе упругого столкновения ядро мишени может приобрести энергию, достаточную для вылета из тонкой мишени. Чтобы компенсировать эти потери, для облучения берут несколько тонких фольг (более трех одинаковых) и склады-

вают вместе. После облучения крайние отбрасываются, а средние служат для аналитических целей.

Как правило, применяют метод эталона и неизвестную концентрацию C_x определяют из известного соотношения: $a_x/a_э = /C_x/C_э$. Состав эталонов должен быть близок к составу исследуемых частиц.

Активационный анализ на заряженных частицах – уникальный метод анализа тонких поверхностных слоев на распределение элементов с успехом применяется для определения содержания Al и Na в Si. Используется реакция $^{27}Al(p, \gamma)\,^{28}Si$ при резонансе E_p = 991,8 кэВ.

11.4.5. Гамма-активационный метод

Гамма-активационный метод часто называют фотоактивационным методом. Гамма-активационный анализ основан на ядерных реакциях, при которых жесткие фотоны возбуждают реакции с выходом нейтронов и протонов. Среди большого числа методов элементного анализа гамма-активационный анализ выделяется большой селективностью и чувствительностью. *Фотоядерные реакции* позволяют активировать практически все элементы периодической системы с пределом обнаружения до 10^{-7}мас.%. В фотоактивационном анализе для воздействия на ядра элементов используют фотоны высокой энергии $E > 1$ МэВ, которые взаимодействуют с ядрами элементов. Источники гамма излучения могут быть с линейчатыми спектрами и со сплошным спектром.

Область используемых энергий 1–45 МэВ. Источниками высокоэнергетических фотонов являются ускорители электронов, дающих тормозное излучение со сплошным спектром.

Взаимодействие фотонов с веществом сильно отличается от взаимодействия тепловых нейтронов. Эти отличия связаны с тем, что взаимодействие фотонов с ядрами приводит к малым сечениям фотоядерных реакций и соответственно к более низкой чувствительности фотоактивационного анализа и все фотоядерные реакции имеют пороговый характер.

Взаимодействие фотонов происходит сильнее с электронами атома, чем с ядрами. При взаимодействии с ядрами возможны следующие процессы, как возбуждение более высоких уровней ядра

(γ, γ′), чем в процессах (*n*, γ), (*p*, γ), реакции типа (γ, *n*), (γ, *p*), (γ, α), (γ, *f*).

Взаимодействие фотонов с ядрами имеет выраженный резонансный характер. Ширина резонансов велика: 6–10 МэВ и поэтому называется *гигантским резонансом*.

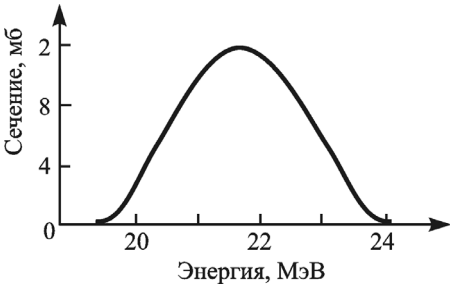


Рис. 11.49. Зависимость сечения активации от энергии фотонов

На рис. 11.49 приведена схема изменения сечения фотоядерной реакции в зависимости от энергии гамма-излучения. Из всех фотоядерных реакций наименьшие величины пороговой энергии и наибольшие сечения в большинстве случаев свойственны реакции (γ, *n*).

Активность радионуклида, образовавшегося по фотоядерной реакции под воздействием моноэнергетического излучения, можно рассчитать по формуле

$$a_d = \frac{N_A m_x \theta}{M} \Phi(E_\gamma)\,\sigma(E_\gamma)\,(1 - e^{-\lambda t_{обл}}), \qquad (11.124)$$

где $\Phi(E_\gamma)$ – плотность потока фотонов с энергией E_γ; $\sigma(E_\gamma)$ – сечение реакции при E_γ.

При облучении тормозным излучением

$$a_d = \frac{N_A m_x \theta}{M} (1 - e^{-\lambda t_{обл}})\, D_\gamma \int_{E_{пор}}^{E_{max}} \Phi(E_\gamma)\sigma(E_\gamma)\mathrm{d}E\ , \qquad (11.125)$$

где D_γ – мощность дозы облучения.

Иногда для анализа используют величину, называемую «*выход реакции*», на английском «yeld»:

$$Y(E_{max}) = \frac{a_d}{D_\gamma (1 - e^{-\lambda t_{обл}}) m_M}, \qquad (11.126)$$

где m_M – количество нуклида в молях.

Выход радионуклида численно равен активности насыщения, которая образуется в одном моле нуклида под воздействием тормозного излучения единичной мощности. Гораздо чаще активацию элемента тормозным излучением выражают величиной, пропорциональной выходу, – удельной активностью элемента.

Методы гамма-активационного анализа. В результате реакции (γ, *n*), образуется поток нейтронов, интенсивность которого пропорциональна содержанию ядер, принимающих участие в реакции. Интенсивность потока нейтронов можно регистрировать. Метод, основанный на измерении интенсивности потока нейтронов, возникающих при облучении пробы жестким γ-излучением, называется *фотонейтронным*. Избирательность метода низкая, так как при больших энергиях фотонов, реакции (γ, *n*) протекают практически на ядрах всех элементов.

В табл. 11.4 приведены наименования изотопов легких элементов, их распространенность и значения энергий пороговых реакций на них. Видно, что Be и H обладают самым низким значением порога реакции (γ, *n*). При $E_\gamma = 2 \div 4$ МэВ, присутствие других элементов не мешает, так как этой энергии фотонов недостаточно для ядерной реакции на элементах с большими *z*. Наибольшее применение фотонейтронный метод получил для определения Be (источник γ-излучения – радионуклид ^{124}Sb, регистрация нейтронов проводится пропорциональными борными или сцинтилляционными счетчиками). Чувствительность анализа высокая (при активности $a = 100$ мКи и $m = 100$ г. Может достигать $1 \div 2 \cdot 10^{-4}$ %), метод быстр, прост и дает хорошую точность.

Таблица 11.4

Определяемые изотопы и пороги реакций на γ-квантах

Радионуклид	% нуклида	Порог, МэВ
^{9}Be	100	1,67
^{2}H	0,015	2,23
^{17}O	0,037	4,14
^{13}C	1,108	4,95
^{6}Li	7,58	5,30

Метод, основанный на *возбуждении изомерных уровней*, состоит в том, что под воздействием жестких фотонов некоторые ядра по реакции $A(\gamma, \gamma')A^*$ переходят в возбужденное метастабильное со-

стояние с достаточно большим периодом полураспада. В этих возбужденных состояниях ядра имеют уровни энергии в интервале 0,1–1,0 МэВ (ядро, находящееся в возбужденном состоянии называется *изомером,* а уровень – *изомерным*). Имеется около 40 стабильных нуклидов, принадлежащих 30 элементам, у которых период полураспада $T_{1/2} > 0{,}5$ с. При облучении энергией ниже порога основных фотоядерных реакций, метод, основанный на возбуждении изомерных уровней может быть основой быстрых и надежных инструментальных методов анализа проб. Предельная чувствительность анализа 10^{-7}–10^{-8} г.

Гамма-активационный анализ при высоких энергиях фотонов проводится по излучению радионуклидов, образующихся по фотоядерным реакциям с пороговой энергией выше 6 МэВ.

Анализ накопленных данных показывает, что при энергии тормозного излучения выше 20 МэВ большая часть элементов периодической системы активируется хорошо. В их число входят O, N, C и др. Чувствительность 10^{-7}–10^{-8} мас. %.

Наименее благоприятен γ-активационный метод для элементов H, Li, Be, B, Dy, Lu, Bi.

Основные области применения γ-активационного метода. Гамма-активационный анализ в противоположность нейтронно-активационному анализу на теплых нейтронах позволяет успешно определять O, N, C. Слабее проявляются эффекты, связанные с ослаблением активирующего излучения веществом пробы. При γ-активационном анализе часто образуются позитроноактивные радионуклиды с близкими схемами распада, что затрудняет точное определение концентрации изотопа инструментальным методом и чаще приходится прибегать к радиохимическому методу разделения.

Основное направление γ-активационного анализа веществ, это определения O, C, N с достаточно высокой чувствительностью (10^{-3}–10^{-4}) мас. %.

Важное направление фотоактивационного анализа – это экспрессные (инструментальные) методы анализа сравнительно высоких (0,001–100) мас. % содержаний элементов. На облучение затрачивается несколько минут.

При анализе сплавов возможна автоматизация процесса аналитического контроля. Обычно определяют один, дваи иногда три компонента.

11.4.6. Примеры применения активационного анализа в физическом материаловедении

В качестве примера применения активационного анализа для определения элементного состава вещества приведен спектр уранита (рис. 11.50). Из рисунка видно, что на спектре четко различаются пять линий, соответствующих различным энергиям (186 кэВ, 242 кэВ, 293 кэВ, 352 кэВ, 609 кэВ).

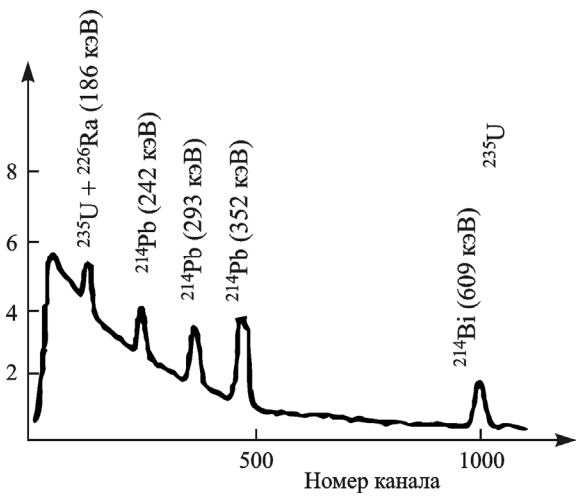


Рис. 11.50. Гамма-спектр уранита

Сопоставление энергий линий с табличными данными позволили установить, что линия с энергией 186 кэВ свидетельствует о присутствии в образце элементов ^{235}U и ^{226}Ra, линии с энергиями 242, 293 и 352 кэВ свидетельствуют о присутствии в образце элемента ^{214}Pb, и линия с энергией 609 кэВ, свидетельствует о наличии ^{214}Bi и ^{235}U.

При активационном анализе и активационной авторадиографии приходится учитывать влияние многих реакций даже при известном сложном составе. Для этого используют различные времена облучения и различные времена охлаждения после облучения, чтобы исключить вклад короткоживущих радионуклидов. В следующем примере экспериментально выясняется влияние матрицы и бора при определении С в стали типа ОХ17Н15ВР, имеющего

сложный состав (0,06 % C, 0,28 % Si, 0,45 % Mn, 16,0 % Cr, 15,0 % Ni, 1,05 % Nb, 0,23 % B, 0,015 % S, 0,006 % P).

Сталь облучали дейтонами с энергией 2,1 МэВ в течение 10 мин и получили кривую распада γ-активности образца (рис. 11.51), обработка которой позволила выявить активность радионуклидов ^{13}N, ^{11}C, ^{31}Si, ^{56}Mn, ^{55}Co, ^{56}Cr. Радионуклиды ^{56}Mn и ^{31}Si представлены одной прямой в разложении кривой, так как их периоды полураспада близки 2,58 и 2,62 ч соответственно. Идентификацию радионуклидов проводят как энергии так и по времени жизни.

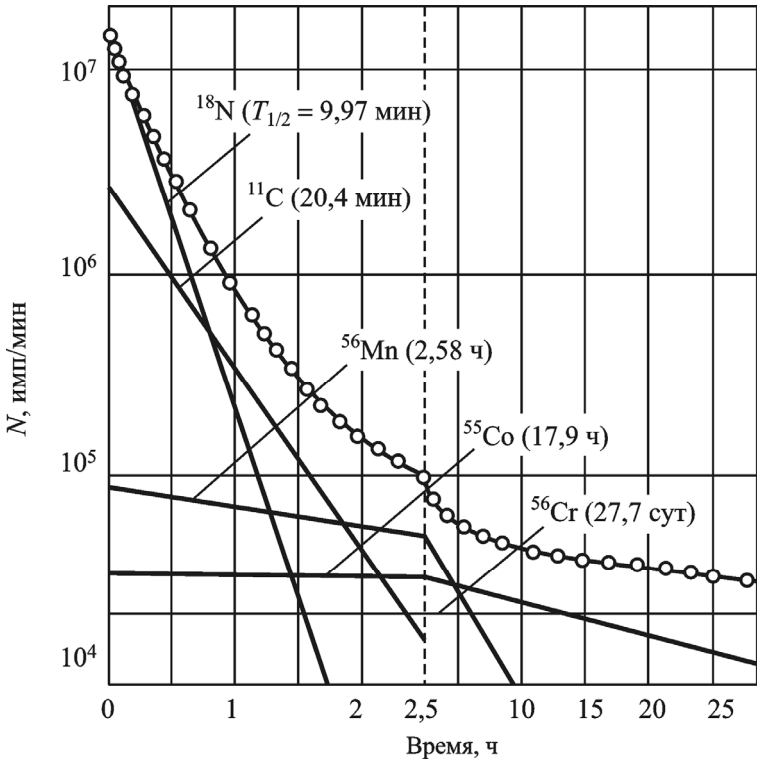


Рис. 11.51. Кривая распада γ-активности образца, облученного дейтонами в течение 10 мин

Идентификация радионуклидов ^{56}Mn, ^{55}Co, и ^{51}Cr проведена по гамма-спектру, полученному с образца стали облученного дейтонами в течение 2 ч и последующего охлаждения в течение 7 ч

(рис. 11.52). В течение 7 ч короткоживущие радионуклиды ^{18}N, ^{11}C распались и их вклад на спектре незаметен. На рисунке хорошо видны линии радионуклидов Cr, Mn и Co, который образуется из железа. Пик, с энергией 0,511 МэВ относится к аннигиляционным γ-квантам, которые возникают при аннигиляции позитронов, возникающих при распаде образовавшихся радионуклидов.

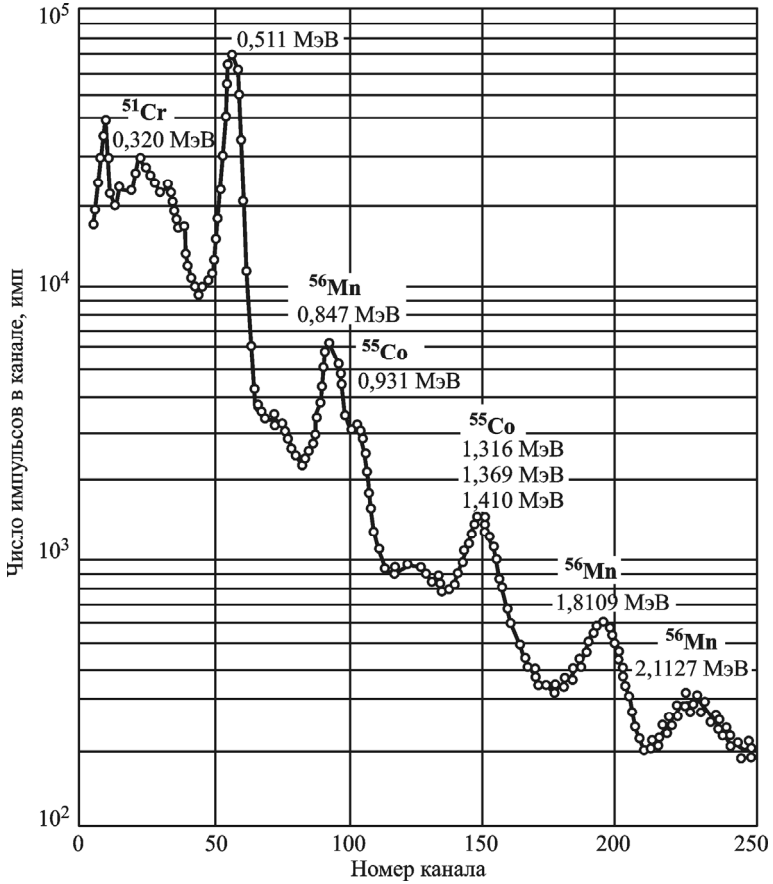


Рис. 11.52. Аппаратурный γ-спектр образца, облученного дейтронами в течение 2 ч, полученный через 7 ч после облучения

Отношение активностей радионуклидов ^{11}C и ^{13}Nв момент начала измерения равна 0,08.

11.5. Метод аналитической авторадиографии

11.5.1. Физические основы метода

Авторадиография – один из ядерно-физических методов исследования локальной химической неоднородности материалов. Это метод определения расположения источников ионизирующих излучений по изображению их дозного поля – авторадиограмме, которая в материаловедении используется для изучения распределения определенных компонентов сплавов по структурным элементам, включая зерно, фазы и их границы.

Метод реализуется следующим образом. В объект вводят источники ионизирующих излучений, распределение которых идентично распределению элемента или химического соединения, если этого нельзя сделать, то источники ионизирующих излучений в образце получают путем активации определенных элементов в ядерных реакциях. Анализируемую поверхность объекта приводят в контакт с авторадиографическим детектором, регистрирующим излучение этих источников. Для получения изображения дозного поля источников излучения детекторы проходят специальную обработку. Авторадиограмма наглядна и позволяет делать качественные заключения об исследуемых образцах. Однако с нее можно получить и количественную информацию.

Достоинства метода: высокая чувствительность (10^{-3}–10^{-6} %); хорошее разрешение (0,1–5 мкм), простота получения и обработки данных; возможность устранения влияния загрязнения поверхности, хорошие воспроизводимость и точность (несколько процентов). Высокая абсолютная чувствительность состоит в том, что для создания авторадиографической картины достаточно, чтобы один атом из 10^{13}–10^{14} атомов претерпел ядерное превращение.

Недостатки метода: ограниченность круга определяемых элементов, сильные колебания чувствительности и разрешения метода при переходе от одного анализируемого элемента к другому, трудность одновременного определения нескольких элементов, отсутствие единой стандартной методики исследований, зависимость селективности от состава матрицы образца.

Наиболее широко распространена методика, когда радионуклид вводится в исследуемый материал при протекании различных фи-

зико-химических процессов, аналогично тому, как вводятся стабильные нуклиды, а затем при помощи фотоэмульсии регистрируется ионизирующее излучение.

В случае исследования промышленных материалов или при анализе элементов, не имеющих подходящих радионуклидов, применяют активационные методики, в которых радионуклиды получают в результате ядерных реакций, идущих при облучении образцов заряженными частицами, нейтронами или гамма–излучением.

После разработки твердотельных детекторов появилась возможность шире использовать мгновенные продукты ядерных реакций, образующиеся при облучении образца нейтронами и гамма-излучением. Продукты ядерных реакций создают в прозрачных веществах, например в слюде треки, видимые в электронном микроскопе, а после травления – и в обычном микроскопе. На основе этого явления создана *трековая авторадиография*, которая наиболее часто применяется при определении B, Li, U.

Радионуклиды. В авторадиографии используют α- и β-активные радионуклиды. Их вводят в сплавы диффузией, а также в процессе плавления и химического взаимодействия. Обычно период полураспада радионуклидов превышает несколько десятков часов, а вводимых путем активации – несколько минут.

Выбор радионуклида определяется не только периодом полураспада, но и энергией излучения. Наиболее часто используемые нуклиды и их энергии представлены в табл. 11.7.

Таблица 11.7

Перечень наиболее часто используемых в авторадиографии радионуклидов и их параметры

Радионуклид	Период полураспада $T_{1/2}$	Тип распада	Энергия, МэВ
^{3}H	12,26лет	β^-	0,018
^{14}C	5730лет	β^-	0,155
^{22}Na	2,62лет	β^+	0,545
^{32}P	14,3суток	β^-	1,71
^{60}Co	5,26лет	β^-	0,318
^{95}Nb	35,6суток	β^-	0,160
^{210}Po	138,4сек	α, γ	5,30
^{235}U	$7\cdot10^{8}$лет	α, γ, f	

Ядерные реакции. Источники ионизирующих излучений получают при облучении образцов нейтронами, гамма-излучением, заряженными частицами (^{3}He, α-частицы и протоны). Выбор подходящей аналитической реакции зависит от авторадиографического эксперимента. В авторадиографии по мгновенному излучению регистрируют продукты ядерных реакций, в *активационной авторадиографии* – продукты радиоактивного распада нуклидов.

В первом случае бомбардирующие частицы, а также продукты реакций других элементов создают фон, который затрудняет анализ. Отношение сигнал/фон, достаточное для авторадиографических исследований, достигается при облучении образца в контакте с детектором только нейтронами и фотонами. Авторадиография по мгновенному излучению используется для определения B и Li.

11.5.2. Детекторы ионизирующих излучений в авторадиографии

В авторадиографии используют два вида детекторов ионизирующих излучений: фотоэмульсии и *твердотельные детекторы*. Различие физических основ регистрации определяет возможность их использования в авторадиографии.

Ядерные фотоэмульсии. Фотоэмульсия представляет собой суспензию дисперсных кристаллов галогенидов серебра (обычно AgBr) в желатине. Размеры кристаллов (зерен) – от 0,01 до 10 мкм.

Свойства кристаллов зависят от особенностей процесса их синтезирования, который проходит в две стадии – физическое и химическое созревание эмульсий. Во время физического созревания происходит образования кристаллов галогенида серебра (AgBr, AgCl). Во время химического созревания на гранях кристаллов образуются центры чувствительности, представляющие собой скопления небольшого количества атомов серебра или молекул сернистого серебра. Сернистое серебро образуется за счет диффузии серы, содержащейся в желатине в виде примеси к кристаллу галогенида серебра.

Твердотельные детекторы (ТТД). ТТД открыты в 1959 году, когда обнаружили следы осколков спонтанного деления урана при рассмотрении слюды в электронный микроскоп. В 1962 году при-

менили химическое травление ТТД для увеличения размеров треков, что позволило их наблюдать в оптический микроскоп.

Установлено, что заряженные частицы высокой энергии при движении в диэлектрике вызывают радиационные повреждения вещества, сохраняющиеся длительное время. В том месте, где частица попадает на поверхность детектора, образуется углубление (поверхностный трек). Внутри детектора частица оставляет след в виде сплошного или прерывистого канала и области дефектов вокруг него (скрытый трек).

Заряженная частица ионизирует атомы детектора, которые вследствие кулоновского взаимодействия отталкиваются и, необратимо двигаясь со своих мест, образуют зону радиационных повреждений диаметром несколько нанометров. Внутренняя зона трека обладает повышенной концентрацией вакансий, которые могут, объединяясь, образовывать полый канал. Эта зона характеризуется наличием растягивающих напряжений, а внешняя зона вследствие обогащения междоузельными атомами имеет сжимающие напряжения.

Условия образования устойчивых треков:

– кулоновское отталкивание положительных ионов в области ионизации должно превосходить их силу связи в решетке;

– за время образования трека электроны не должны успеть релаксировать;

– подвижность дырок (вакансий) в области трека должна быть ограничена;

– на каждую атомную плоскость должен приходиться один акт ионизации.

Необлученные ТТД, такие, как фотоэмульсии имеют фон: он возникает в результате протравливания дефектов структуры ТТД (например, трещин, газовых пузырьков, царапин, линейных дислокаций) и треков осколков спонтанного деления урана. Для уменьшения фона ТТД их перед употреблением отжигают.

Наиболее чувствительные ТТД-производные целлюлозы, регистрирующие легкие заряженные частицы (p, α), сохраняют свои треки при комнатной температуре несколько лет. Присутствие кислорода в среде, в которой проводится регистрация заряженных частиц, увеличивает диаметр протравленных треков, а паров воды – уменьшает.

Химический потенциал в области трека выше, чем в равновесном состоянии ТТД. Повышение потенциала вызвано образованием дефектов и напряженных состояний в области прохождения заряженной частицы. Наличие повышенного химического потенциала приводит к повышенной травимости данного участка..

11.5.3. Теория и характер аналитической авторадиографии

Авторадиографическая система – совокупность трех составляющих: образца толщиной d, эмульсионного слоя толщиной U и промежуточного слоя толщиной h (рис. 11.53).

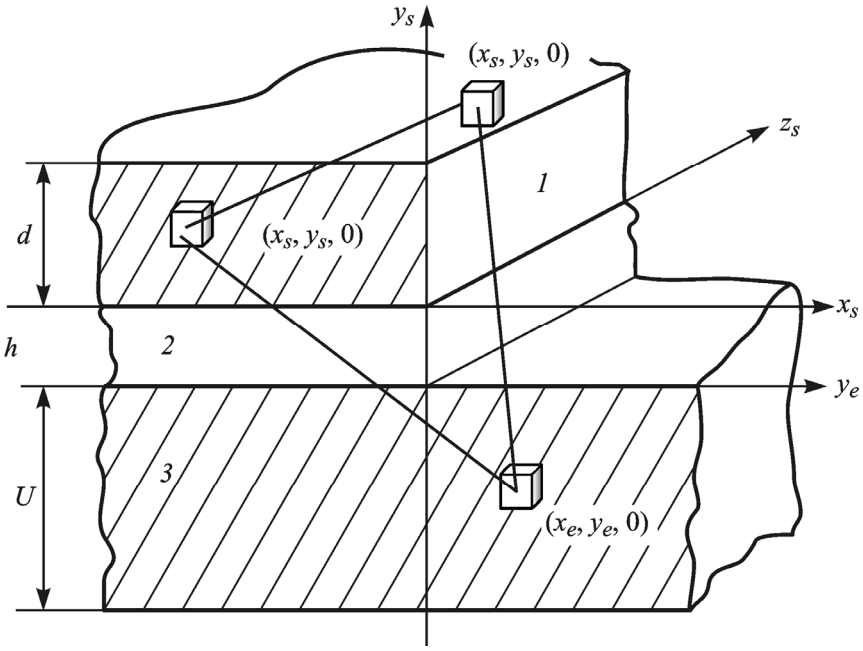


Рис. 11.53. Схема авторадиографического эксперимента:
1 – объект с источником ионизирующего излучения; *2* – промежуточный слой; *3* – детектор

Надо найти связь между распределением β-активного нуклида в образце $\boldsymbol{F}(x_s, y_s, z_s)$ и плотностью зерен серебра на авторадиограм-

ме $\boldsymbol{f}(x_e, y_e, z_e)$ в зависимости от параметров (в основном, геометрических) радиографической системы.

Имеется зависимость между дозой излучения D и объемной плотностью зерен серебра в проявленной фотоэмульсии $f_з$:

$$f_з = f_{зmax}[1 - \exp(D/(<E> f_{зmax})], \qquad (11.127)$$

где $f_{зmax}$– максимальная объемная плотность проявленных зерен серебра, $<E>$ – средняя энергия, поглощение которой обеспечивает проявление одного зерна галогенида серебра.

При малых D зависимость стремится к линейной:

$$f_з = f_{зmax}[1 - (1 - (D/(<E> f_{зmax})] = D/<E>; \qquad (11.128)$$

$$f_з = D/<E>. \qquad (11.129)$$

Восстановление функции объекта. Задача авторадиографии – определение функции объекта по функции изображения, измеренной в эксперименте. Разработаны определенные методики для частных случаев с грубыми приближениями.

Возможно применение авторадиографии в качестве метода микроанализа химического состава образца. В этом случае по восстановленной функции $F(x_s)$ (плотности распределения источников ионизирующих излучений) определяют содержание анализируемого элемента m_{jm}.

Например, в случае получения авторадиограммы с помощью β-(α)-излучения масса анализируемого элемента определяется как

$$m_{jm}(x_s) = \frac{\boldsymbol{F}_{\beta(\alpha)}(x_s) \cdot M_j \cdot e^{-\lambda t_{охл}}}{N_A} \rho_m \cdot \xi \cdot \left(1 - e^{-\lambda t_{экс}}\right), \qquad (11.130)$$

где N_A – число Авогадро, M_j – молярная масса, ξ – коэффициент изотопного разбавления, $\rho_m = A_m \cdot I_m / Z_m$ – коэффициент табличный; I_m – средний ионизационный потенциал; $I_m = 2{,}16 \cdot 10^{-18} \cdot Z_m$.

В двухмерном случае, когда авторадиографические системы образца и эталона одинаковы:

$$m_{jm}(x_s, z_s) = m_{jm}^{\text{эт}}(x_s, z_s) \cdot \boldsymbol{F}_j(x_s, z_s) \Big/ \boldsymbol{F}_j^{\text{эт}}(x_s, z_s). \quad (11.131)$$

В трековой авторадиографии абсолютные измерения концентрации элементов проводятся весьма часто.

11.5.4. Разрешающая способность метода авторадиографии

Разрешающая способность определяется степенью соответствия распределения элементов, а также искажениями, возникающими при передаче изображения распределения источников излучения авторадиографической системой.

Разрешающую способность авторадиографической системы принято определять при помощи передачи различных тестовых структур: точки, линии, двух точек или линий, растра, одного или двух полубесконечных цилиндров, края полуплоскости и т.д., являющихся источниками ионизирующих излучений.

Разрешающую способность разные авторы определяют поразному. Для точечного источника – это удвоенное расстояние между точками с максимальной и вдвое меньшей плотностями почернения. Для двух точечных источников – минимальное расстояние между ними, когда их авторадиографические изображения наблюдаются раздельно. Подобным же образом вводится разрешение двух цилиндрических источников. Иногда под разрешающей способностью понимают максимальное число радиоактивных линий на единицу длины. Есть и другие определения, например, при помощи матриц.

На разрешающую способность влияют геометрические параметры авторадиографической системы, энергия β-излучения образца, нелинейности передачи изображения, размер измерительной площадки, размеры зерен фотоэмульсии. Данные для некоторых изотопов и ядерных эмульсий приведены в табл. 11.8.

На практике наилучшие результаты по разрешающей способности находятся в пределах 0,1 мкм.

Разрешающая способность трековой авторадиографии лучше, чем активационной авторадиографии.

Таблица 11.8

Значения разрешающей способности, полученные при работе с 3He, 14C

Нуклид	Ядерно-физическая эмульсия (ЯФЭ)	Толщина ЯФЭ, мкм	Разрешающая способность, мкм
Оптический микроскоп			
^{3}H	L4 NTB-2	0,5–5,0	0,3–0,38
^{14}C	L4 монослой	0,5	0,8
Электронный микроскоп			
^{3}H	L4 монослой	0,12	0,165
^{14}C		0,10	0,200

Чувствительность в химии это способность метода обнаружить разницу между малыми количествами вещества. Наиболее часто под чувствительностью метода авторадиографии понимают отношение числа проявленных зерен Ag в фотографической эмульсии к числу β-распадов в исследуемом объекте.

Аналитическая чувствительность метода – отношение плотности элементов изображения к концентрации определяемого элемента (когда авторадиография применяется в качестве метода локального анализа).

Эффективная чувствительность – минимальное содержание анализируемого элемента в объекте, необходимое для создания оптимальной плотности элементов изображения на авторадиограмме, т.е. такой, при которой создается максимальная разрешающая способность и максимальная точность метода.

Авторадиография позволяет определять концентрацию элемента в объеме, если средняя концентрация значительно ниже чувствительности метода (если элемент распределен в объеме неравномерно и сосредоточен в отдельных местах).

Возможность количественного определения минимальных концентраций в минимальном анализируемом объеме образца характеризует *предел обнаружения* метода. Предел обнаружения зависит от размера участка авторадиограммы.

Величина предела обнаружения зависит от типа и чувствительности ядерной эмульсии или ТТД, размера проявленного зерна, уровня и зернистости вуали, величины активности мешающих нук-

лидов, размеров измеряемого участка и точности измерительной аппаратуры, критерия выявляемости сигнала на уровне шума.

Таблица 11.9

Чувствительность и пределы обнаружения некоторых изотопов C, O, N и P

Изотопы	^{12}C	^{16}O	^{18}O	^{23}N	^{31}P
Эффективная чувствительность 10–4%	130	18	120*	4.5	14
Предел обнаружения10–4%	9	2	100*	0.2	0.6
Предел обнаружения10–16 г	170	61	31*	5	13

* 90 % обогащения по ^{18}O.

В табл. 11.9 в качестве примера приведены пределы обнаружения для некоторых изотопов.

Анализ таблицы показывает, что предел обнаружения может изменяться на два порядка для одного и того же элемента.

Точность и избирательность. Под точностью в авторадиографии понимают отношение погрешности вычисления количества анализируемого элемента в образце к вычисленному количеству этого элемента в нем. Под избирательностью понимают возможность различить разные источники ионизирующих излучений, дающие вклад в картину авторадиограммы**.**

Оценить точность и избирательность авторадиографии сложно. Часть погрешностей имеют систематический характер, вызванных тем, что в процессе подготовки поверхности (резки, шлифовки и полировки) возможны смещение структурных составляющих, удаление некоторых элементов или загрязнение поверхности. Кроме того, непараллельность поверхности, протекание фоновых и интерферирующих реакций также приводят к систематическим ошибкам.Другая часть погрешностей вызвана статистическим характером испускания и регистрации ионизирующего излучения.

При большой тщательности можно достичь точности до 5 %.

Количественной характеристикой *избирательности* анализа служит коэффициент L_{jx}, равный отношению полезного сигнала определяемого элемента j и сигнала «х» (холостого) опыта (матрицы и фона детектора).

Практическое применение авторадиографии в физическом материаловедении состоит в определении распределения примесных и легирующих элементов при кристаллизации и термообработке металлов и сплавов. Характер распределения как примесных, так и легирующих элементов часто определяет вид термической обработки, необходимой для придания сплавам определенных свойств.

11.5.5. Применение авторадиографии в физическом материаловедении

Развитие новой техники, особенно ядерной энергетики, требует применения новых металлов и сплавов. Многие свойства сплавов определяются наличием даже небольших примесей и характером их распределений, возникающих в структуре сплавов, при получении и термической обработке. Именно характер распределения как примесных, так и легирующих элементов очень часто определяют вид термической обработки, необходимой для придания сплавам заданных свойств.

Одним из основных конструкционных материалов для ядерных реакторов является цирконий. Несмотря на высокую температуру плавления, он имеет низкие жаропрочные свойства, а его коррозионная стойкость существенно зависит от присутствия примесей. Для улучшения свойств сплавов на основе циркония в них водят небольшие добавки таких элементов как Sn, Nb, Fe, Ni и другие. Распределение этих элементов и распределение примесей, например, углерода существенно влияют на многие свойства сплавов.

В качестве конструкционных материалов широко используются сложнолегированные стали, свойства которых также определяются распределением некоторых легирующих добавок (например, бора) или примесей (таких как азот, углерод).

Далее в качестве примера приводятся авторадиограммы распределения железа и некоторых элементов в циркониевых сплавах. При плавке в дуговой печи охлаждение из расплава происходит быстро, т.е. скорость охлаждения близка к скорости закалки из расплава. В литых сплавах Zr с добавками Fe и Ni наблюдалась повышенная концентрация этих элементов по субграницам блоков, образовавшихся при полиморфном $\beta \rightarrow \alpha$ превращении твердого раствора. Закалка Zr cFe и Ni с радионуклидами Fe, показала также,

что образуется структура мартенситного типа, вдоль субграниц которой содержание Fe и Ni повышено (рис. 11.54).

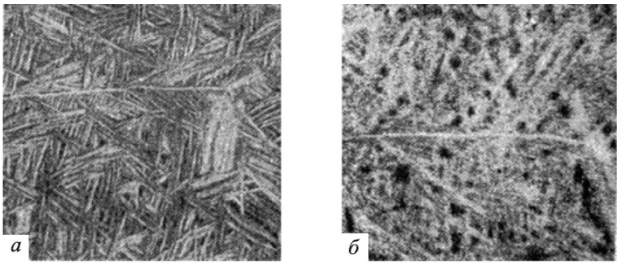


Рис. 11.54. Распределение Fe в сплаве типа циркалой, закаленном с 1050 °С:
а – микроструктура (×70); *б* – авторадиограмма (×56)

Отжиг в α-фазе приводит к более полному выделению этих элементов из твердого раствора на основе α-Zr (рис. 11.55), что хорошо видно при сопоставлении рис. 11.54 и11.55.

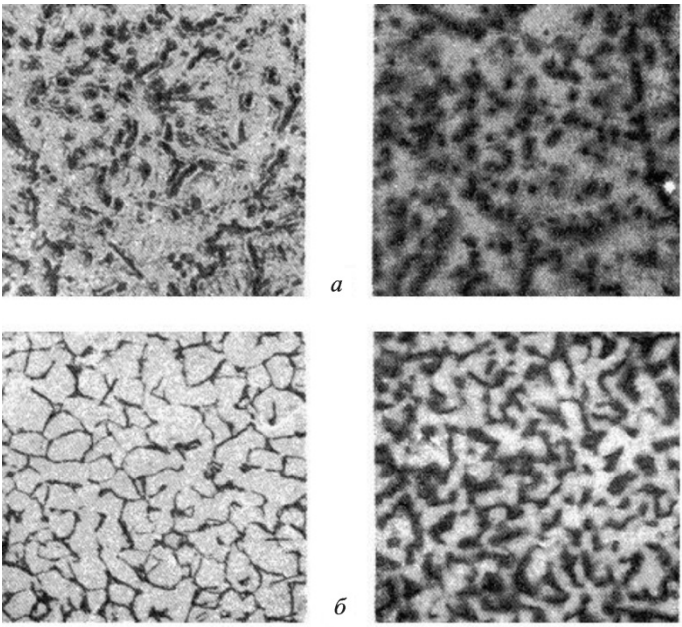


Рис. 11.55. Распределение Fe в сплавах Zr, отоженныхпри 800 °С: *а* – 0,15 % Fe;
б – 0,5 % Fe; слева микроструктура (×70), справа авторадиограмма (×56)

Как показали последующие эксперименты, холодная деформация с последующим рекристаллизационным отжигом при 620°С и 700°С, не изменяет распределение, соответствующее холоднодеформированному металлу.

Интересные результаты получены при исследовании распределения С в техническом уране. В уране при превращении $\gamma \rightarrow \beta$ образуется сетчатая субструктура. Анализ диаграмм состояния урана с его примесями показывает, что наиболее вероятно образование сетчатой структуры урана происходит с участием углерода. Для доказательства участия углерода применен метод активационной авторадиографии $^{12}C(d, n)^{13}N$. Анализировали электролитический U с содержанием С $(2 \div 5) \cdot 10^{-3}$ %. Анализ авторадиограммы после закалки и отжига (рис. 11.56) показал, что углерод распределяется в структуре U неравномерно. Элементам сетчатой структуры соответствуют области с высокой концентрацией углерода.

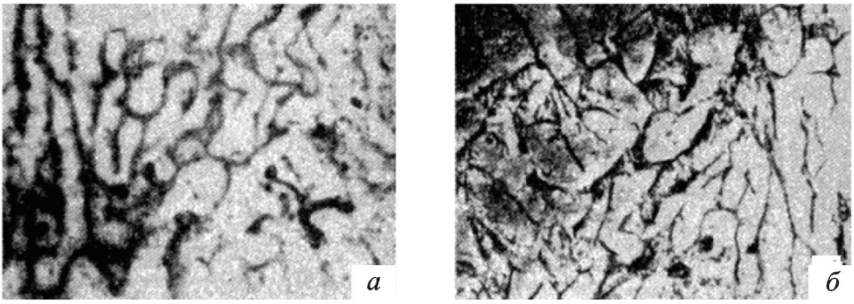


Рис. 11.56. Распределение углерода (*а*) и сетчатая субструктура (*б*) образца отожженного урана (×40)

Таким образом, установлено, что одним из элементов, образующих сетчатую субструктуру в U, действительно является углерод.

Азот – наиболее распространённая примесь в металлах и сплавах, от распределения которой зависят их свойства. С помощью активационной авторадиографииудается установить распределение азота в сталях. В качестве примера на рис. 11.57 приведены авторадиограммы распределения азота при его концентрациях, близких к пределу обнаружения метода.

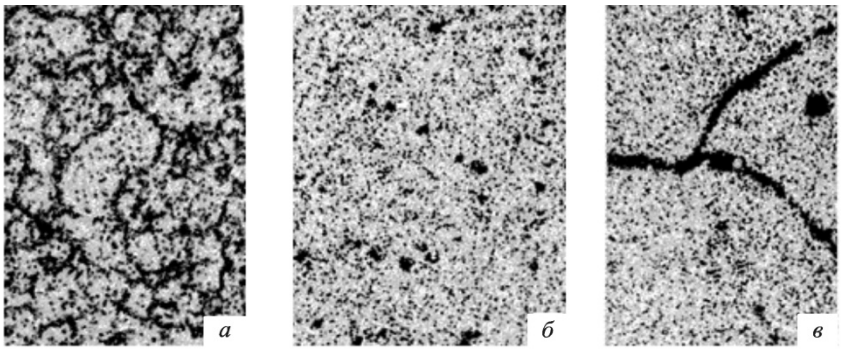


Рис. 11.57. Авторадиограммы распределения азота в стали (×200): 0Х16Н15М3БР с 0,9 мас.% N (*а*); 12Х1МФ с 0,01 мас.% N(*б*) и 0,04 мас.% N (*в*)

Известно, что повышенное остаточное содержание азота ухудшает жаропрочные свойства стали 12Х1МФ, причем граница допустимой концентрации азота составляет 0,02 %. На авторадиограммах (см. рис. 11.57) видно, что при содержании 0,01 % азот входит в состав равномерно распределенных мелкозернистых включений, а при содержании 0,04 % наряду с включениями в структуре появляются редкие области его скопления (рис. 11.57,*в*).

Эти данные наглядно свидетельствуют о том, что высокое содержание азота в стали приводит к ухудшению ее свойств.

Авторадиография находит применение и в изучении коррозионных процессов. Защитные свойства формирующихся оксидных пленок определяются и таким фактором, как перераспределение элементов в пленках при их взаимодействии в коррозионной и близлежащих зонах.

Коррозионные испытания сплава Zr с 0,1 % С показали, что сплав имеет низкую коррозионную стойкость. На рис. 11.58 приведены авторадиограммы, показывающие распределение углерода в оксидной пленке, переходном слое и внутри образца. Видно, что процесс коррозии начинается с границ и субграниц зерен и распространяется на весь объем. В процессе коррозии происходит частичное обезуглероживание циркония. По данным авторадиографии и радиометрического анализа образцов содержание углерода в оксидной пленке по сравнению с исходным уменьшилось в три раза. Обезуглероживание может быть связано с образованием оксидов углерода и их удалением из циркония.

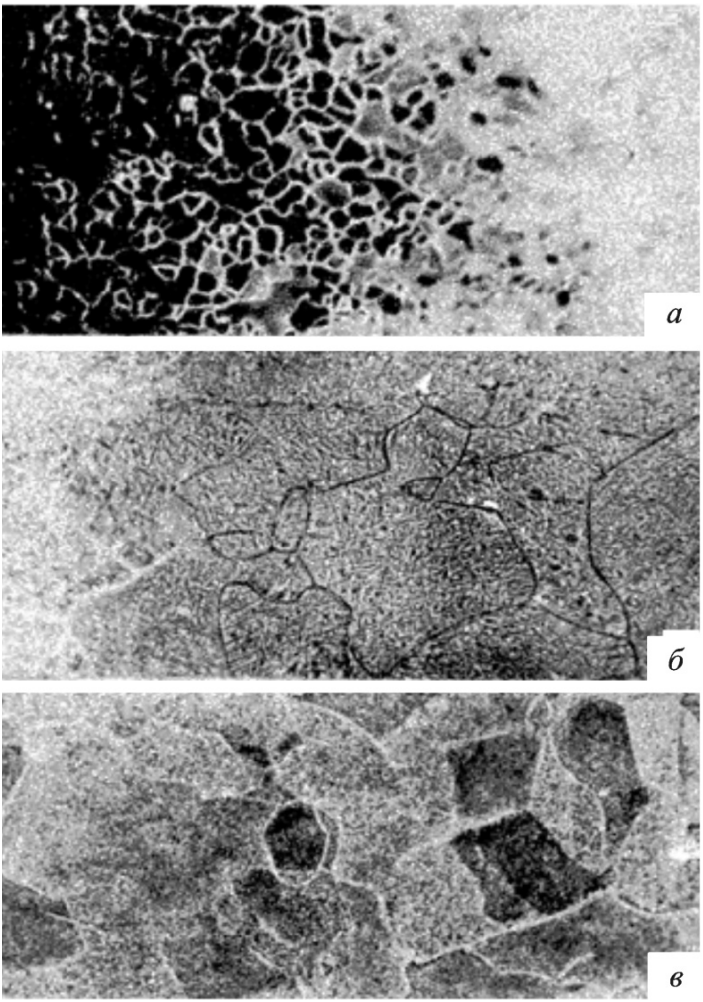


Рис. 11.58. Авторадиограммы распределения
углерода в коррозионной зоне сплава Zr – 0,1 мас. % C,
отожженного при 800 °C (*а*), 1000 °C (*б*) и закаленного с 1000 °C (*в*) (×56)

Вышеприведенные данные наглядно свидетельствуют о больших возможностях метода авторадиографии в установлении причин изменения свойств сплавов, а также в подборе технологии обработки для получения заданных свойств сплавов.

11.6. Резерфордовское обратное рассеяние

Резерфордовское обратное рассеяние (РОР) – это физический метод исследования твердого тела с целью определения распределения заданных элементов в приповерхностном слое материала.

Обратное рассеяние Резерфорда является простым для понимания и применения, поскольку основывается на классическом рассеянии в поле центральных сил ядер. Моноэнергетические частицы сталкиваются с ядрами мишени, рассеиваются назад и попадают в детектор-анализатор, измеряющий энергию частиц. При этом кинематика столкновения и сечение рассеяния не зависят от химических связей, поэтому измеренные характеристики обратного рассеяния нечувствительны к электронной конфигурации и химическим связям внутри мишени.

С помощью обратного рассеяния можно определить зависимости концентраций заданного элемента от глубины образца, т.е. определить распределение элемента по глубине. Шкала глубины устанавливается энергетическими потерями легких ионов высоких энергий при их прохождении через твердое тело. Потери энергии прямо пропорциональны пройденной ионами толщине вещества. Поэтому энергетическому спектру регистрируемых частиц можно однозначно сопоставить шкалу глубины. Выход обратно рассеянных частиц или продуктов реакции пропорционален соответствующим сечениям рассеяния или реакции и, следовательно, зная потери энергии и сечения взаимодействий, можно найти зависимость элементного состава от глубины.

11.6.1.Физические основы метода РОР

Кинематика упругих столкновений. Для того чтобы идентифицировать атом мишени, необходимо найти энергию, переданную частицей ядру мишени при столкновении. Пусть налетающая частица массой M_1 имеет скорость $\boldsymbol{v}$ и энергию E_0 ($E_0 = 0{,}5Mv^2$), а атом мишени с массой M_2 покоится, т.е. $E(M_2) = 0$. После столкновения значения скоростей v_1 и v_2 и энергий E_1 и E_2 налетающей частицы и атома мишени определяются углом рассеяния θ и углом отдачи φ. Обозначения и геометрия рассеяния в лабораторной системе координат приведены на рис. 11.59.

Если $M_1 < M_2$, то энергия рассеянной частицы определяется выражением:

$$E_1 = E_0 k, \quad \text{при} \quad k = \left(\frac{\gamma \cos\theta + \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2\theta}}{1 + \gamma} \right)^2, \qquad (11.132)$$

где $\gamma = M_1/M_2$.

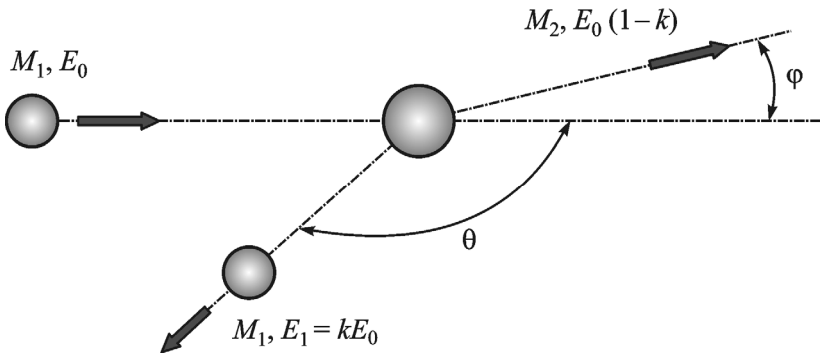


Рис. 11.59. Взаимодействие двух частиц с массой M_1 и M_2

Величина k называется *кинематическим фактором*, который показывает, что после соударения энергия частиц определяется только их массами и углом рассеяния. Поскольку масса налетающей частицы известна, то значения k для каждого элемента Периодической таблицы могут быть вычислены по формуле (11.132) и, следовательно, можно определить химическую природу смещенного атома.

Необходимо отметить, что выражение (11.132) для кинематического фактора k найдено в предположении упругого характера столкновения частиц. Это оправдано при выполнении следующих условий:

– поскольку рассматривается столкновение свободных частиц, то влияния связанности атома в узле решетки принимается малым и не учитывается;

– должны отсутствовать ядерные реакции и резонансное рассеяние, что выполняется, например, для ионов H^+ при энергии $E_0 << 1$ МэВ, а для ионов гелия He^+ – ниже 2 МэВ.

Малые углы рассеяния ($\theta << 1$) отвечают "далеким" столкновениям иона с атомом, когда расстояние минимального сближения между ними больше атомных размеров. На таких больших расстояниях экранировка поля ядра электронами приводит к тому, что истинный потенциал взаимодействия налетающего иона с атомом вещества значительно отличается от кулоновского потенциала $Z_1 Z_2 e^2/r$ (r – расстояние между частицами). Эффект экранировки становится существенным при углах рассеяния порядка отношения длины волны частицы λк атомному радиусу $r_{ат}$.

Определение атомной массы покоящейся частицы. Наиболее высокое разрешение по массе смещенной частицы реализуется для углов θ, близких к 180°, и для больших M_1.

Измерение M_2 (при фиксированной массе $M_1 < M_2$) сопровождается максимальным изменением k в случае $\theta = 180°$. Поэтому направление $\theta = 180°$ является наилучшим для размещения детектора (на практике выбирается $\theta \approx 170°$ из-за конечных размеров детектора). Именно такая схема эксперимента дала методу название спектрометрии обратного рассеяния.

Поскольку $M_1 < M_2$, то чем больше величина k, тем больше разрешение по M_2. Считается, что при обратном рассеянии на угол 180° кинематический параметр достигает своего минимального значения, равного

$$k = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2} \right)^2, \qquad (11.133)$$

а при угле $\theta = 90°$

$$k = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}. \qquad (11.134)$$

Если массы частиц равны ($M_1 = M_2$), то налетающая частица останавливается после столкновения, передав всю энергию атому мишени. Для угла рассеяния $\theta = 180°$ энергия E_2, переданная атому мишени, достигает своего максимального значения, равного

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}, \qquad (11.135)$$

а соотношение в общем виде равно

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)}\cos^2\varphi. \qquad (11.136)$$

В качестве примера на рис. 11.60 изображена зависимость k от M_2 для движущихся ионов H^+, He^+, Ar^+ при фиксированном угле $\theta = 170°$.

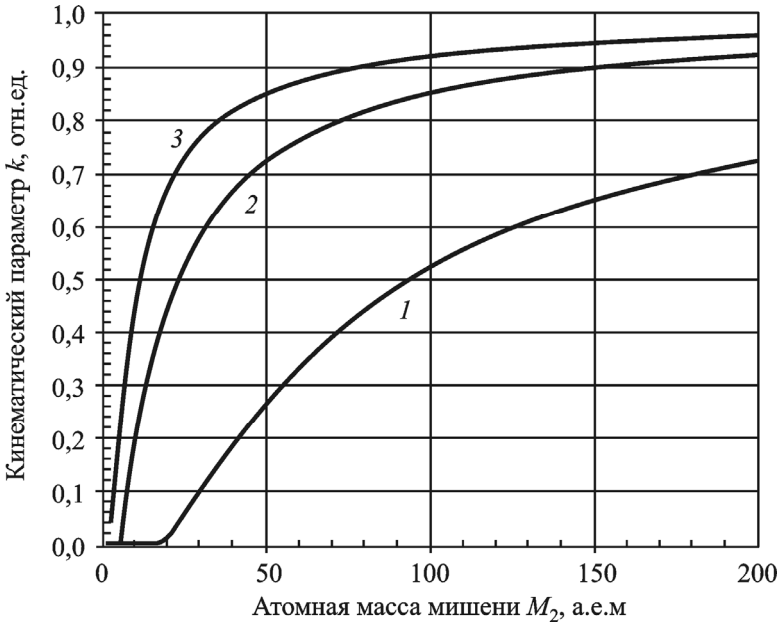


Рис. 11.60. Зависимости кинематического параметра k от массы M_2 атомов мишени для ионов ^{1}H(*1*), ^{4}He(*2*), ^{40}Ar(*3*) при $\theta = 170°$

Когда сложная по составу мишень содержит, например, два типа атомов, массы которых различаются на небольшую величину ΔM_2 геометрия эксперимента выбирается таким образом, чтобы получить возможно большую разность ΔE_1 измеряемых после рассеяния частицы с энергией E_1.

$$\frac{M_2}{\Delta M_2} = \left(\frac{E_1}{\Delta E_1}\right)\frac{2A}{A+1}\left[\frac{A^2+\sin^2\theta_1-\cos\theta_1(A^2-\sin^2\theta_1)^{1/2}}{A^2-\sin^2\theta_1+\cos\theta_1(A^2-\sin^2\theta_1)^{1/2}}\right]. \qquad (11.137)$$

Возможность разделения двух типов атомов мишени, массы которых различаются на малую величину ΔM_2, определяется способностью измерительной системы разрешать малые разности ΔE_1 энергий обратно рассеянных частиц.

Разрешение по массе определяется энергетической шириной пиков рассеяния, которая в свою очередь зависит от разрешения экспериментальной установки по энергии и углу. Большой угол сбора (или плохо коллимированный падающий пучок) приводит к неточностям в определении θ и, следовательно, к уширению пиков рассеяния. С другой стороны, для детектора с достаточно малым углом сбора разрешающая способность по массе ($M_2/\Delta M_2$) определяется разрешающей способностью экспериментальной установки по энергии ($E_1/\Delta E_1$) соотношением:

$$\delta E = E_0 \left(\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}M_2} \right) \delta M_2 = \\ = 2kE_0 \left(\frac{A}{1+A} + \frac{A\sin^2\theta(1-A^2\sin^2\theta)^{-1/2} - A\cos\theta}{A\cos\theta + (1-A^2\sin^2\theta)^{1/2}} \right) \cdot \left(\frac{\delta M_2}{M_2} \right), \tag{11.138}$$

где $A = \gamma^{-1}$.

Глубина столкновения. В основе определения глубины столкновения быстрого иона с атомом мишени лежит предположение, что при энергиях ионов ≥1 МэВ потери энергии ($\mathrm{d}E/\mathrm{d}x$) определяются неупругими столкновениями, которые при движении иона до и после столкновения изменяются незначительно (рис. 11.61). При движении иона в твердом теле он теряет энергию $L(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)$, где L – пройденный путь, затем в результате упругого столкновения происходит потеря энергия $E_1 = k\,[E_0 - L_0(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_0]$. И при движении иона к поверхности потери энергии составят величину $L_1(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_1$. Таким образом, на поверхности твердого тела (мишени) ион будет иметь энергию $E_д$, которую можно зарегистрировать детектором:

$$E_д = k(E_0 - L_0 s_0) - L_1 s_1\,, \tag{11.139}$$

где $s_0 = (\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_0$, $s_1 = (\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_1$.

Из выражения (11.139) можно получить однозначную связь между регистрируемой энергией иона и глубиной, где произошло столкновение:

$$L = \frac{kE_0 - E_д}{ks_0 + \dfrac{s_1}{\cos\alpha}}. \qquad (11.140)$$

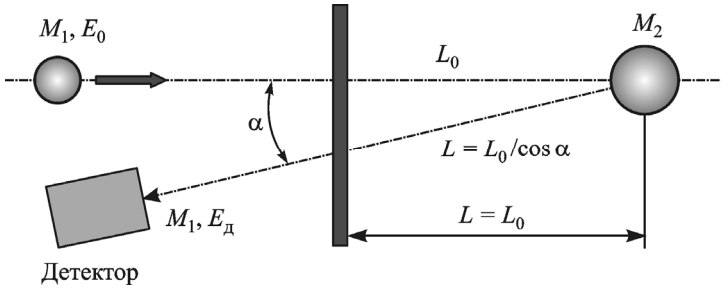


Рис. 11.61. Схема столкновения иона с атомом мишени на глубине L

Форма спектра. Формула (11.139) устанавливает связь между энергией иона до и после рассеяния на угол θ, а интенсивность рассеяния на заданный угол обычно характеризуется с помощью дифференциального сечения рассеяния $d\sigma/d\Omega$.

Явный вид дифференциального сечения рассеяния зависит от характера сил взаимодействия, возникающих между частицами. Для «близких» столкновений, когда ион подходит к ядру на расстояние меньше атомных размеров, можно использовать кулоновский потенциал взаимодействия. Тогда для сечения рассеяния справедлива формула Резерфорда:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0}\right)^2 \frac{\left(\cos\theta + \sqrt{1-\gamma^2\sin^2\theta}\right)^2}{\sin^4\theta\sqrt{1-\gamma^2\sin^2\theta}}, \qquad (11.141)$$

где e – заряд электрона, Z_1 и Z_2 заряды ядер иона и атома мишени.

Энергетический спектр обратного рассеяния на бесконечно толстой мишени $Y(E)$ имеет характерный склон (рис. 11.62), форму которого можно понять по соотношению между глубиной и потерями энергии, рассматривая зависимость сечения рассеяния от энергии.

Детектор, измеряющий обратное рассеяние, имеет телесный угол захвата Ω, так что полное число зарегистрированных частиц

Q_D (или выход рассеяния Y от тонкого слоя атомов толщины Δl), равен

$$Y = \sigma(\theta)\,\Omega Q N \Delta l, \qquad (11.142)$$

где Q – измеренное число падающих частиц, $N\Delta l$ – число атомов мишени на 1 см^2 слоя.

В случае более толстых слоев или объемных мишеней налетающие частицы могут рассеиваться на любой глубине l, что приводит к непрерывности спектра в сторону низких энергий. Выход рассеяния на тонком слое толщиной Δl, расположенном на глубине l, задается выражением ($\theta = 180°$)

$$Y(l) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E(l)} \right)^2 NQ\,\Omega\Delta l\,, \qquad (11.143)$$

где $E(l)$ – энергия частицы на глубине l, N – концентрация атомов.

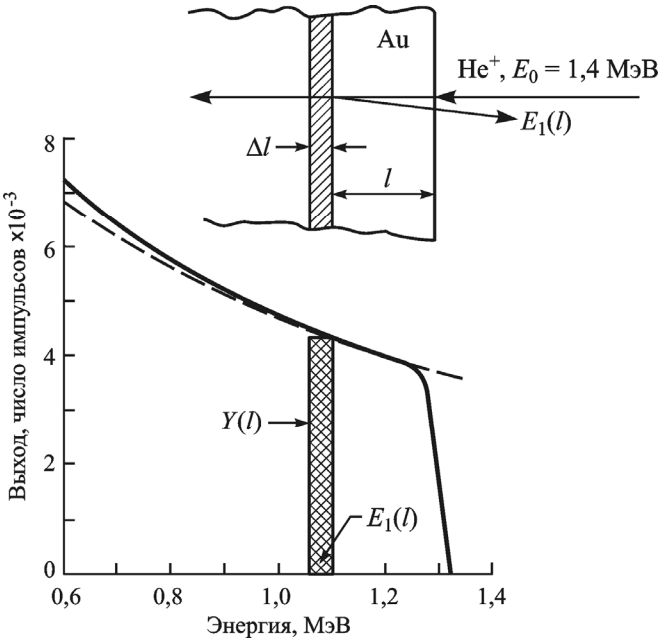


Рис. 11.62. Спектр обратного рассеяния для ионов He^+ с начальной энергией $E_0 = 1{,}4$ МэВ от образца из Au (сплошная линия – результаты эксперимента; пунктирная линия – результаты расчета)

В обратном рассеянии измеряется спектр частиц, вылетающих с энергией E_1. Чтобы получить спектральное распределение по глубине $Y(E_1)\mathrm{d}E_1$ измеряемых энергий E_1, заметим, что $E(l)$ является промежуточной энергией между E_0 и E_1.

Если обозначить через $\Delta E_{\text{вх}} = E_0 - E(l)$ потери энергии на траектории входа, а через $\Delta E_{\text{вых}} = kE(l) - E_1$ потери энергии на траектории выхода из мишени, то для их отношения имеем

$$A = \frac{\Delta E_{\text{вых}}}{\Delta E_{\text{вх}}} = \frac{kE(l) - E_1}{E_0 - E(l)} \approx \frac{\mathrm{d}E / \mathrm{d}x_{\text{вых}}}{\mathrm{d}E / \mathrm{d}x_{\text{вх}}}. \qquad (11.144)$$

Это отношение практически не зависит от l в случае медленно меняющихся по глубине потерь энергии, как, например, для ионов гелия с энергией 2,0 МэВ. Тогда энергия E на глубине l равна

$$E(l) = \frac{E_1 + AE_0}{k + A}, \qquad (11.145)$$

где A – постоянная.

Для мишени из тяжелых элементов $k \approx 1$, $A \approx 1$ и $E(l) = (E_0+E_1)/2$, так что

$$Y(E_1) \cong (E_0 + E_1)^{-2}. \qquad (11.146)$$

Форма спектра обратного рассеяния и профили глубины рассчитываются по специальным программам, которые находят применение как при моделировании эксперимента, так и при анализе результатов обратного рассеяния. Предварительные расчеты амплитуды и ширины выходного сигнала являются, в частности, хорошим путеводителем в выборе конфигурации образца и геометрии рассеяния.

Определение концентрации вещества. Если предположить, что изучаемый образец состоит из n элементов, равномерно распределенных по его объему, то их концентрации C_j, ($j = 2, 3, n + 1$) можно определить при следующих условиях:

$$\sum_{j=2}^{n+1} C_j = 1, \sum C_j s_{0j} = s_{0j}, \quad \text{и} \quad \sum C_j s_{1j} = s_{1j}. \qquad (11.147)$$

В этом случае дифференциальный коэффициент обратного рассеяния состоит из суммы n слагаемых, а распределение $Y(x)$ пред-

ставляет собой сумму ступенчатых спектров (рис. 11.63). При этом высота каждой ступеньки пропорциональна концентрации C_j j-го элемента. Это позволяет применить следующий способ определения C_j из экспериментальных данных. Пусть H_j высота отдельной ступеньки в спектре отраженных частиц при энергии $E^* = k_j E_0$. Тогда H_j можно представить в виде:

$$H_j = n_0 R(E^*) E_0 \cos^2\theta \; C_j \left(\frac{d\sigma_j}{d\Omega}\right) \frac{k_j s_0 + s_1 \cos\theta}{\left(E_0 s_1 \cos\theta + k_j E_0 s_0\right)^2}, \quad (11.148)$$

где $R(E)$ – энергетический спектр рассеяния быстрых ионов от матрицы.

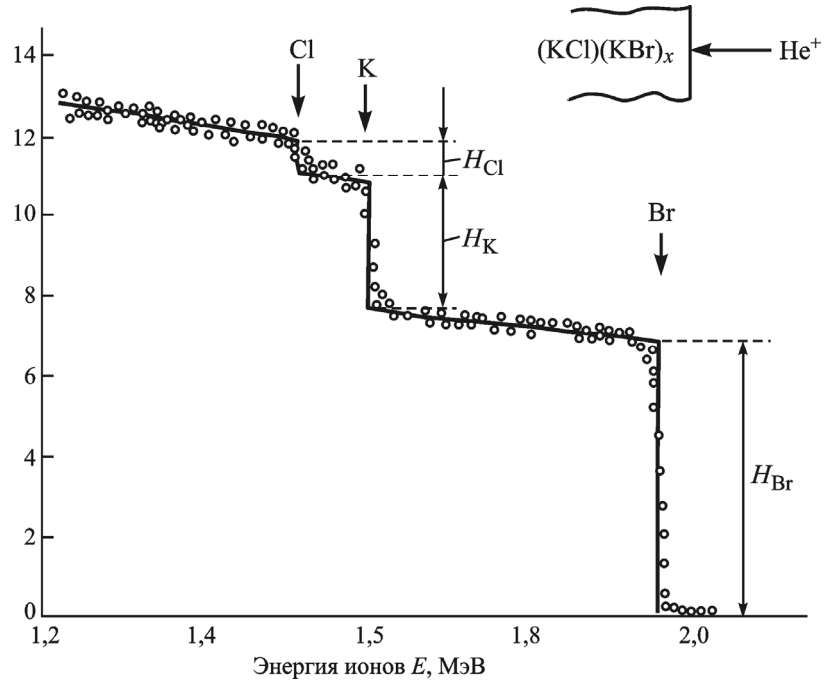


Рис. 11.63. Энергетический спектр $R(E)$ ионов гелия, отраженных от кристалла KCl-KBr при $E_0 = 2{,}4$ МэВ, $\theta = 170°$ (точки – эксперимент; сплошная кривая – расчет, стрелками отмечено положение «ступенек», отвечающих рассеянию на атомах хлора, калия и брома: $k_{Cl}E_0 = 1{,}53$ МэВ, $k_K E_0 = 1{,}6$ МэВ, $k_{Br}E_0 = 1{,}97$ МэВ)

При наличии в матрице двух типов атомов – i и j отношение высот двух ступенек, отвечающих двум различным элементам i и j нетрудно выразить через соответствующие концентрации C_i и C_j, сечения упругого рассеяния $d\sigma_i/d\Omega$ и $d\sigma_j/d\Omega$:

$$\frac{H_i}{H_j} = \frac{g_i C_i (d\sigma_i / d\Omega)}{g_j C_j (d\sigma_j / d\Omega)}, \qquad (11.149)$$

где g_{ij} – геометрический фактор равен

$$g_{ij} = \frac{k_{ij} s_{ij0} + s_{ij1} \cos\theta}{\left(k_{ij} E_0 s_{0ij} + E_0 s_{1ij} \cos\theta\right)}. \qquad (11.150)$$

Поскольку все величины, входящие в уравнение (11.149), за исключением отношения H_i/H_j и концентраций C_j (j = 2, 3, …, n + 1), являются известными, измерив экспериментально отношение H_i/H_j. из (11.149) получим уравнение второго порядка по отношению к C_j, Проделав аналогичную процедуру для других компонент и использовав условие нормировки (11.147), можно получить систему уравнений для определения C_j. В действительности отношение геометрических факторов g_i и g_j, входящее в правую часть (11.149), оказывается малочувствительным к конкретным значениям C_j и в пределах 10 % близко к единице. Это существенно облегчает нахождение неизвестных концентраций C_j, поскольку в этом случае уравнение становится линейным и отношение высоты ступенек пропорционально концентрации и порядковому номеру атомов j-концентрации:

$$\frac{H_i}{H_j} \approx \frac{C_i (d\sigma_i / d\Omega)}{C_j (d\sigma_j / d\Omega)} \approx \frac{C_i Z_i^2}{C_j Z_j^2}. \qquad (11.151)$$

11.6.2. Приборное обеспечение метода

В качестве источников быстрых ионов на практике используют радиоизотопы (в основном α-частиц) и ускорители. Наибольшее распространение получили электростатические ускорители благодаря возможности получения высокой интенсивности ионного тока и моноэнергетичности ионного пучка.

На рис. 11.64 представлена схема установки для проведения спектрометрических измерений методом резерфордовского обратного рассеяния быстрых ионов. Установка состоит из четырех основных частей: электростатического ускорителя, ионо-провода с электромагнитным масс-сепаратором, вакуумной камеры для проведения измерений, электронной системы обработки результатов измерений.

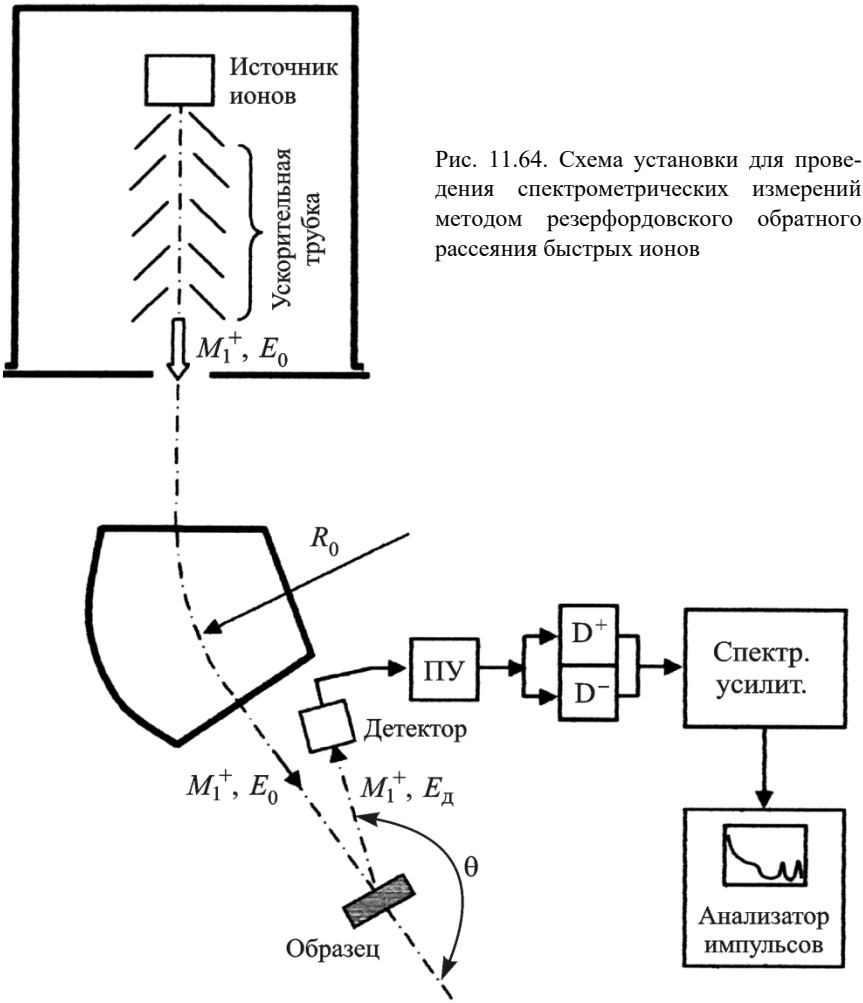


Рис. 11.64. Схема установки для проведения спектрометрических измерений методом резерфордовского обратного рассеяния быстрых ионов

Электростатический ускоритель включает источник ионов, непосредственно генератор высокого напряжения, ускорительной трубки, обеспечивающей ускорение ионов до заданной энергии (0,5–5,0 МэВ). В связи с использованием высоких напряжений и возможности пробоев ускоритель помещается в объем, заполненный какой-либо изолирующей средой, например сухим азотом под давлением до 600 МПа. В качестве источника высокого напряжения обычно используют генератор Ван-дер-Графа или генераторы Маркса с умножителями напряжения.

На выходе из ускорителя ионный пучок, как правило, содержит ионы рабочего газа и ионы примесей. Ионизированные атомы примесей удаляются с помощью электромагнитного масс-сепаратора, так как ионы заданной массы и энергии двигаются по равновесной траектории радиусом R_0 и беспрепятственно попадают на образец, а остальные ионы или рассеиваются в магнитном поле сепаратора, или отсекаются ограничивающими диафрагмами.

При проведении измерений под пучком быстрых ионов часто возникает необходимость в изменении наклона образца относительно пучка, в поддержании заданной температуры образца, в замене образцов, например, для уточнения калибровки. В этой связи вакуумная камера имеет дополнительные вводы (электрических, оптических, механических) и оснащается эффективной высоковакуумной системой, обеспечивающей давление остаточных газов не выше $1 \cdot 10^{-4}$ Па.

Регистрация обратно рассеянных быстрых ионов, как правило, осуществляется с помощью поверхностно барьерных полупроводниковых детекторов, сопряженных с предусилителем (ПУ), обеспечивающим передачу сформированного импульса $U_{\text{имп.}}$ к спектрометрическому усилителю. На входе спектрометрического усилителя обычно стоят ограничители амплитуды импульсов (дискриминаторы – D^- и D^+), которые обеспечивают передачу сигнала в усилитель при соблюдении условий $U_{D-} \le U_{\text{имп.}} \le U_{D+}$. После спектрометрического усилителя сформированные импульсы $U_{\text{имп.}}(E_Д)$ поступают в анализатор импульсов и сортируются в зависимости от амплитуды по каналам n (число импульсов – амплитуда) $N(n)$. Для получения высокого разрешения по энергии ($\Delta E = E_Д/n$) анализаторы импульсов должны иметь большое число каналов (обычно от 1024 до 16384), а детектор обеспечивать разрешение не хуже

10–20 кэВ. Современные вычислительные системы позволяют проводить экспрессную обработку поступающей информации и предоставлять её в удобном для пользователя виде, например, получать распределение концентрации примесей по глубине матрицы $C(x)$.

11.6.3. Примеры изучения состояния материалов методом резерфордовского обратного рассеяния

Анализ поверхностных загрязнений. Спектрометрия обратного рассеяния быстрых ионов может быть использована для анализа тяжелых поверхностных загрязнений, находящихся на подложке из атомов с небольшим порядковым номером. Например, предположим, что на легкой подложке, состоящей из атомов массой M_2, адсорбированы m–сортов примесных атомов, массы которых M_{2m}, а поверхностная концентрация равна C_1, C_2, C_3 и $M_2 > M_2$. Спектр отраженных ионов в этом случае, очевидно, будет состоять из поверхностных пиков однократного рассеяния, отвечающих столкновениям ионов с атомами примеси, и обычной «ступеньки», соответствующей отражению от полубесконечной мишени из атомов массой M_2. В качестве примера рассмотрим случай применения углеродных подложек для контроля состояния поверхности стенок вакуумной камеры. Если на поверхности углерода имеются примесные атомы с массой, превышающей массу атомов углерода ($M_{2m} >> M_C$), то наличие загрязнений легко может быть обнаружено по спектру обратно рассеянных частиц He^+ от M_{2m}, смещенных в область больших энергий относительно «ступеньки» от углерода.

На рис. 11.65 приведены экспериментальный и теоретический спектры в случае отражения ионов гелия от графитовой мишени, поверхность которой загрязнена атомами кислорода, кремния и золота. Бомбардировку проводили нормально к поверхности ионами с начальной энергией $E_0 = 2$ МэВ, угол регистрации $\theta = 170°$.

На графике хорошо заметны пики однократного рассеяния, положение которых на шкале энергий определяется кинематическим фактором k_m. В рассматриваемом случае значение $E_{1m} = k_m E_0$ для кислорода составляет 725, для кремния – 1131 и для золота – 1845 кэВ, а для углерода значение $E_{1C} = 505$ кэВ. Определив площади пиков рассеяния A_O, A_{Si} и A_{Au} и воспользовавшись соотношением

$$C_m = A_m/(\mathrm{d}\sigma_m/\mathrm{d}\Omega), \qquad (11.152)$$

где $A_m = \int_0^{E_0} Y_m(E,\Omega)dE$, можно достаточно точно определить концентрацию атомов кислорода, кремния и золота на поверхности графитовой подложки: $C_O = 20{,}5 \cdot 10^{15}$; $C_{Si} = 7{,}2 \cdot 10^{15}$ и $C_{Au} = 0{,}67 \cdot 10^{15}$ атом/см^2 или $C_O : C_{Si} : C_{Au} = 205 : 72 : 67$.

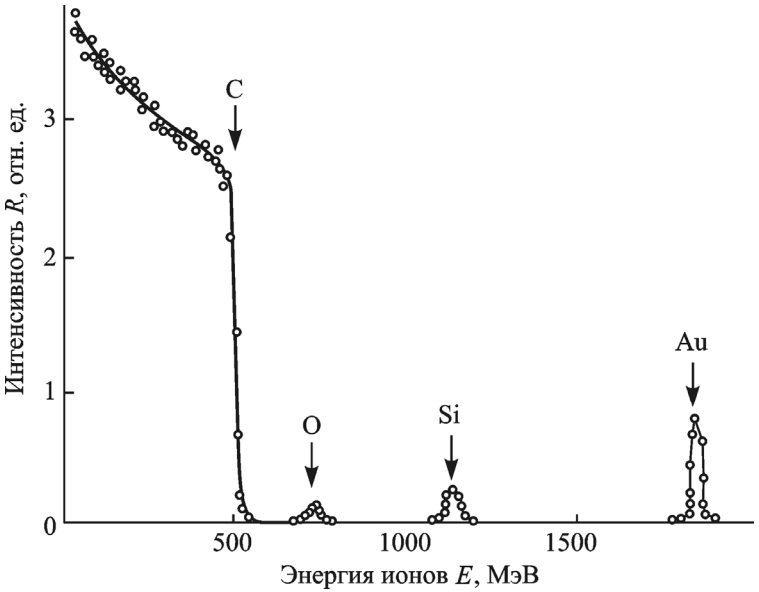


Рис. 11.65. Энергетический спектр ионов He^+ (E_0 = 2 МэВ, $\theta = 170^o$), отраженных от графитовой мишени, содержащей на поверхности примесные атомы O, Si, Au

Исследование процессов протекания химических реакций между компонентами твердой фазы. Использование техники радиоизотопного и металлографического анализов при изучении химических реакций между компонентами твердой фазы в ряде случаев оказывается малоэффективным из-за низкой разрешающей способности по глубине этих методов. При этом надежные результаты могут быть получены лишь в случае, когда реакция протекает в достаточно большом объеме вещества и имеется надежная калибровка по концентрации. В спектрометрии обратного рассеяния

быстрых ионов исследование протекания химической реакции реализуется достаточно просто. Например, на подложку из Al_2O_3 напылены пленки Ni и Au толщиной 60–100 нм. При нагреве происходит взаимодействие атомов кислорода с атомами Ni. Особенностью этой реакции является то, что заметное образование сложного соединения $NiAl_2O_4$ ($NiO + Al_2O_3 \rightarrow NiAl_2O_4$) происходит при температуре выше 1500 К, в то время как Ni практически полностью окисляется до NiO уже при температуре 1200 К.

Для изучения этого процесса в качестве бомбардирующих частиц использовали ионы He^+ с энергией E_0 = 3,0 МэВ, и детектирующую систему с разрешением по энергии не хуже 15 кэВ. На рис. 11.66, *а* представлен спектр обратно отраженных ионов He^+ от подложки Al_2O_3 с напылёнными пленками Ni и Au, где хорошо выделяются пики рассеяния от атомов Ni и Au относительно «ступеньки» от атомов Al. Присутствие атомов кислорода определяется по наличию «ступеньки» на энергетическом распределении Al.

После отжига (время 8 мин при T = 1500 К) энергетический спектр ионов гелия (рис. 11.66,*б*), изменился, т.е. «ступеньки» по высоте уменьшились, а Ni-пик стал шире. При этом спектр ионов He^+, рассеянных на атомах кислорода, имеет две «ступеньки» – при энергиях 1080 и 960 кэВ. Граничное значение энергии в спектре кислорода, равное 1080 кэВ, указывает на то, что атомы кислорода вышли в приповерхностные слои никелевой пленки.

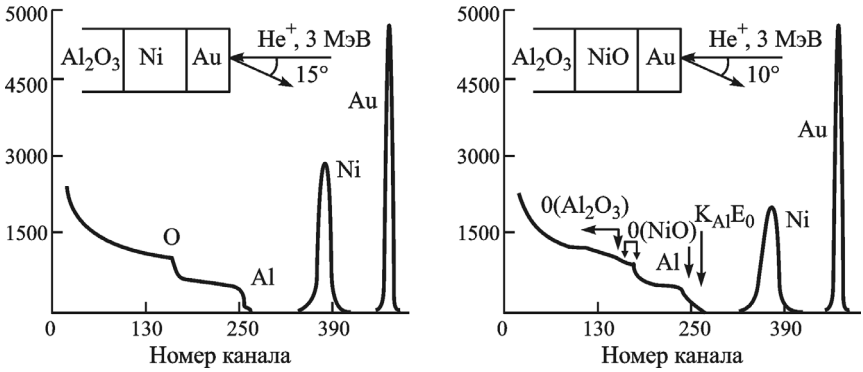


Рис. 11.66. Энергетический спектр отраженных ионов He^+ (E_0 = 3,0 МэВ) от подложки из Al2O3с напыленными пленками Ni и Au:
а – до начала диффузионных процессов, Т = 300 К;
б – после отжига в течение 8 мин при Т = 1500 К

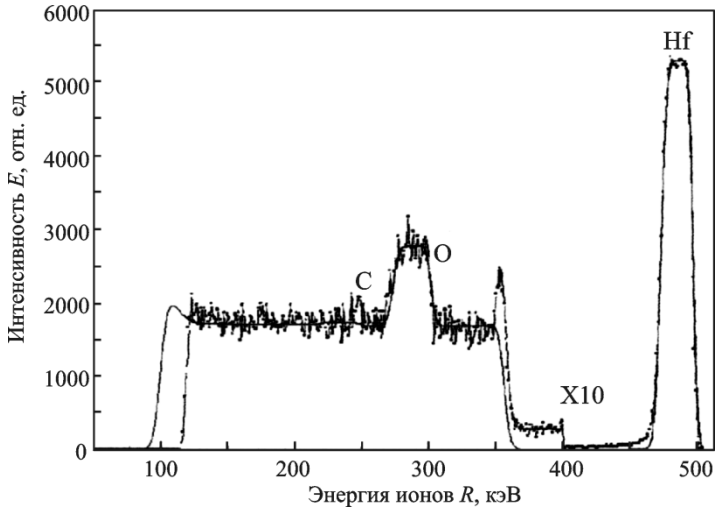


Рис. 11.67. Спектр обратно рассеянных ионов He^+ (E_0 = 2,5 МэВ) от пленки HfO_x толщиной 26 нм на кремнии

Известно, что очень тонкие пленки оксидов металлов HfO_x + + ZrO_x широко используются для получения отражающих покрытий и в получении подложек для создания полупроводниковых структур и электронных элементов. При этом с помощью метода обратного рассеяния ионов такие легкие элементы, как C, N и O, можно обнаружить на уровне единиц ат. %. В качестве примера на рис. 11.67 представлен спектр обратного рассеяния ионов He^+ (E_0 = = 2,5 МэВ) от тонкой пленки (толщиной 26 нм) HfO_x на Si, который показывает, что в пленке присутствуют также атомы углерода. По типовой методике определен элементный состав пленки: 0,3 ат.% Hf; 0,64 ат.% O_2 и 0,06 ат.% C.

11.6.4. Рекомендации по обработке экспериментальных результатов

Пределы чувствительности. Зависимость сечения рассеяния от порядкового номера (заряда ядра) Z^2 указывает на высокую чувствительность метода к более «тяжелым» элементам. Однако при проведении измерений возможны искажения, связанные с накоплением в матрице внедряемых ионов, образованием каскадов смеще-

ний и радиационных дефектов. При определенных соотношениях E_0, M_1 и M_2 возможен существенный вклад процесса распыления и перераспределения атомов в приповерхностном слое матрицы. Поэтому выбор условий облучения и измерения всегда носит экспериментальный характер для конкретного состава материала. Чтобы снизить последствия радиационного воздействия в подобных измерениях стремятся увеличить сечение рассеяния, используя ионы H^+, He^+, C^+, O^+, Ne^+, Ar^+. Типичные дозы облучения при токе пучка ионов 1–10 мкА составляют 10^{15}–10^{16} ион/см^2.

Каналирование. Метод канализованного обратного рассеяния часто используется для исследования разориентированных кристаллических решеток путем измерения доли атомов, для которых каналы закрыты. Если падающий пучок направлен вдоль направления каналирования совершенного кристалла, значительное уменьшение выхода обратного рассеяния наблюдается вследствие того, что каналированные ионы, направляемые атомными цепочками, не приближаются к атомам достаточно близко, чтобы испытать столкновение. Однако если часть кристалла разориентирована и атомы смещены так, что закрывают часть каналов, ионы, направленные вдоль номинального направления каналирования, в действительности могут испытывать близкие столкновения со смещенными атомами, в результате чего выход обратного рассеяния увеличивается по сравнению с ненарушенными каналами. Увеличение выхода обратного рассеяния с данной глубины, таким образом, зависит от числа смещенных атомов, а энергия обратного рассеяния E_1 отражает распределение смещенных атомов по глубине.

В то время как ионы высоких энергий могут проникать в твердое тело на глубину порядка нескольких микрометров, ионы средних энергий (порядка сотен кэВ) рассеиваются почти полностью в приповерхностном слое и широко используются для исследования первых монослоев.

Контрольные вопросы

1. Будут ли отличаться энергии перехода с одного уровня на другой в ЯМР при одинаковых полях $\boldsymbol{B}_0$, но разных спинах ядер ($I = 1$ и $I = 1/2$)?

2. За счет какого взаимодействия возникает разность населенностей уровней при расщеплении уровней ядра постоянным магнитным полем $\boldsymbol{B}$?

3. Почему спадает сигнал «эхо» при наблюдении ЯМР в импульсном режиме?

4. Каким образом можно определить времена релаксаций T_1 и T_2, а также концентрацию резонансных ядер в образце?

5. Какие параметры спектров ЯМР можно использовать для определения количества анализируемых резонансных ядер?

6. Можно ли с помощью импульсного метода ЯМР определять концентрацию исследуемого вещества?

7. Каким образом можно определить время спин-решеточной релаксации?

8. При каких условиях можно наблюдать резонансное поглощение и испускание гамма-излучения?

9. Какие параметры образцов можно определить с помощью значений изомерного сдвига и квадрупольного расщепления и почему?

10. Какие необходимо провести эксперименты, чтобы методом мессбауэровской спектроскопии определить содержание какого либо соединения в образце?

11. Каким образом методом мессбауэровской спектроскопии можно оценить распределение фаз в поверхностных слоях оксидных пленок?

12. Какие мессбауэровские эксперименты необходимо провести, чтобы идентифицировать фазы и соединения, имеющие близкие значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений?

13. До каких глубин можно исследовать образец методом мессбауэровской спектроскопии с использованием регистрации характеристического рентгеновского излучения ^{57}Fe (6,3кэВ)?

14. До каких глубин можно исследовать образец методом мессбауэровской спектроскопии с использованием регистрации электронов конверсии?

15. Как осуществить послойный анализ распределения фаз в мессбауэровской спектроскопии?

16. Почему позитрон захватывается дефектом и почему его среднее время жизни при этом возрастает?

17. Какими свойствами должны обладать источники позитронов, чтобы с их помощью можно определить концентрацию вакансий через среднее время жизни позитронов?

18. Какие эксперименты необходимо провести для определения концентрации вакансий, если нельзя определить среднее время жизни?

19. Как с помощью позитронной аннигиляционной спектроскопии определить скорость электрона на уровне Ферми?

20. Каким образом можно с помощью позитронной аннигиляционной спектроскопии определить энергию и энтальпию образования вакансий?

21. Чем обусловлены скачки параметров H или S в позитронной аннигиляционной спектроскопии при фазовых переходах, вызванных изменением температуры?

22. В чем сущность активационного анализа состава вещества?

23. Чем обусловлен порог реакции на нейтронах, протонах, γ-квантах?

24. Чем определяется число одновременно определяемых элементов в методе активационного анализа?

25. Каким видом излучения надо активировать вещество, чтобы в нем определить наибольшее число элементов?

26. В каких случаях применяют радиохимический анализ и в чем его суть?

27. Каковы требования к эталонному образцу в методе эталонов?

28. В каких случаях целесообразно применять активационный анализ на резонансных нейтронах?

29. Каковы отличия активационного анализа на резонансных и быстрых нейтронах?

30. Можно ли с помощью активационного анализа на нейтронах определить химическое состояние анализируемого элемента?

31. На каких принципах основано определение концентрации элементов с помощью активационного анализа?

32. Какие особенности активационного анализа вещества при его активации нейтронами, заряженными частицам и гамма-излучением?

33. Можно ли с помощью γ-излучения определять концентрацию каких-либо элементов без осуществления ядерных реакций?

34. Каковы сложности проведения активационного анализа на заряженных частицах?

35. Почему для активационного анализа на заряженных частицах используют тонкие образцы?

36. Каким образом можно предотвратить эффект влияния вылета атомов из образца при активации заряженными частицами?

37. Какие заряженные частицы используются для активационного анализа?

38. Для определения каких элементов более предпочтителен гамма-активационный метод?

39. Если поток активирующих частиц может быть нестабилен во времени, то каким образом можно избежать влияния этого явления при определении состава какого либо образца?

40. На каких принципах основана аналитическая авторадиография?

41. В чем смысл понятия чувствительности в аналитической авторадиографии?

42. Какая разница между аналитической и эффективной чувствительностям и в аналитической авторадиографии?

43. Каковы понятия предела обнаружения и его значения в аналитической авторадиографии?

44. В чем суть понятия разрешающей способности и принципы его определения в аналитической авторадиографии?

45. Что такое авторадиографическая система в аналитической авторадиографии?

46. В чем состоит задача аналитической авторадиографии?

47. Каковы физические основы метода аналитической авторадиографии?

48. Каким образом можно получить авторадиограмму промышленных материалов при анализе элементов, не имеющих подходящих радионуклидов?

49. Каковы достоинства метода аналитической авторадиографии?

50. Каковы недостатки аналитической авторадиографии?

51. Какие радионуклиды наиболее часто используются в аналитической авторадиографии?

52. В чем состоит разница между обычным и твердотельным детектором в аналитической авторадиографии?

53. Какие материалы используются в качестве детектора в аналитической авторадиографии?

54. Можно ли получить авторадиограммы по мгновенному излучению в аналитической авторадиографии?

55. Какие данные можно получить с помощью метода аналитической авторадиографии?

56. Какой вид имеют авторадиограммы, когда анализируемый элемент находится в твердом растворе и когда он выделяется по границам зерен?

57. Каким образом на авторадиограмме можно различить изображения, созданные разными источниками ионизирующих излучений?

58. С помощью каких детекторов лучше определяются распределение и концентрация делящихся материалов?

59. В чем заключается метод активационной авторадиографии?

60. Каковы практические применения аналитической авторадиографии?

61. Какие детекторы надо использовать для определения осколков деления в аналитической авторадиографии?

62. Каковы физические основы метода аналитической авторадиографии?

63. В каком диапазоне энергий реализуется однократное рассеяние быстрых ионов?

64. В чем состоит принцип работы спектрометра для реализации резерфордовского обратного рассеяния?

65. Какова связь между измеренной энергией обратно рассеянного иона и глубиной, где произошло столкновение?

66. Какова взаимосвязь между энергетическим разрешением и погрешностью определения глубины столкновения?

67. Как можно провести калибровку спектрометра в методе резерфордовского обратного рассеяния ?

68. Что такое кинематический фактор?

69. Какие требования предъявляются к первичному пучку и условиям измерений в методе резерфордовского обратного рассеяния?

70. Как в методе резерфордовского обратного рассеяния определяется атомная масса примесив матрице?

71. Каковы основные параметры спектра обратно рассеянных быстрых ионов?

72. От каких параметров зависит сечение рассеяния?

73. Как можно определить концентрацию примесных атомов в матрице?

74. Как можно определить распределение примесных атомов по глубине матрицы?

75. Какова минимально определяемая концентрация примеси в матрице?

76. Как влияет эффект каналирования при измерениях методом резерфордовского обратного рассеяния?

77. Какие факторы влияют на точность и чувствительность метода?

Список использованной литературы

1. Лундин А. Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. – М.: Наука, 1986. – 224 с.

2. Делягин Н.Н., Комиссарова Б.А., Крюкова Л.Н. и др. Сверхтонкие взаимодействия и ядерные излучения. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 240 с.

3. Успенский М.Н. Лабораторный практикум по ЯМР. – М.: МИФИ, 1985. – 43 с.

4. Сергеев М.Н. Спектроскопия ЯМР. – М.: МГУ, 1981. – 260 с.

5. Тулинов А.В. Перспективы развития ЯГР.//УФН, 1956. С. 57–78.

6. Химические применения мессбауэровской спектроскопии./ Под ред. В.И. Гольданского. – М.: Мир, 1970. – 502 с.

7. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. – М.: Наука, 1969. – 320 с.

8. Филиппов В.П. Возможности мессбауэровской спектроскопии в исследовании циркониевых сплавов и их оксидных пленок. // Металловедение и термическая обработка металлов, 2003. № 12. С. 19–27.

9. Михаленков В.С. Исследование электронной структуры металлов и сплавов с помощью позитронов.// Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1988. С. 108–133.

10. Лотков А.И., Батурин А.А. Позитронная спектроскопия B2-соединений титана: электронная структура, точечные дефекты и мартенситные превращения. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 232 с.

11. Бабикова Ю.Ф., Гусаков А.А., Минаев В.М. Аналитическая авторадиография. – М.: Энергоатомиздат, 1985.

12. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности тонких пленок. – М.: Мир, 1989. – 342 с.

Аберрация 445
геометрическая 445, 446
сферическая 447
хроматическая 451
Абсолютная амплитуда
рассеяния электроном 66
Автоионизация 46
Автоколлимация 31
Авторадиографическая система 755
Авторадиография 751
активационная 753
предел обнаружения 758
применение 760
разрешающая способность 757
трековая 752
чувствительность 758
– эффективная 758
Автоэлектронная эмиссия 455, 461
Автоэлектронный проектор 455
Активации уравнение 733
Активационный анализ 730
количественный 733
- абсолютный 736
- метод эталонов 736
на заряженных частицах 742
применение 747
Амплитуда рассеяния
мессбауэровских γ-квантов 74
нейтронов 77
рентгеновских лучей 64
электронов 66, 76, 510
Амплитуда структурная 140
единичная 144, 209
Анализ структуры кристалла 209
Аналитические линии 323
Ангстрем
абсолютный – Å 29
кристаллографический – kX 29
Аппроксимация 283
Артефакты 562
Асимметричная зарядка 221
Астеризм рентгеновский 184
Астигматизм 449
Атомная амплитуда рассеяния 66
Атомная функция рассеяния 66
Атомный зонд 477

Базис структуры 123
Бернала сетка 195
Ближнее расслоение 324
Ближний порядок 334
Бонда метод 263
Бравэ решетка 190
Бэр (биологический эквивалент рентгена) 95

Вегарда правило 328
Вектор рассеяния 67
Векторный метод определения ФРО 314
Вероятность резонансного испускания, поглощения 670, 676
Виглер 32
Внутренняя конверсия 46, 48
Возбуждение
вторичное 47
первичное 47
Волновые свойства 19
Вращение под магическим углом 661
Времяпролетная нейтронография 353
Вторичное излучение 24
Вустера эффект 115
Выход

флуоресценции 570
ядерной реакции 732

Газовое усиление 94, 692
Гамма-активационный анализ 744
фотонейтронный 746
Гангули метод 282
Гармонический анализ формы линии 287
разделение эффектов 292
точность анализа 295
Гармонический метод определения ФРО 312
Гауссова оптика 446
Гейгера счетчик 100
Генератор Ван-дер-Графа 776
Грей 95
Группа Финка 322

Дальний порядок 332
Двухкристальный монохроматор 88
Детекторы рентгеновского излучения 96
газоразрядные 96, 100
– ионизационные камеры 101
– пропорциональные 101
– проточные 101
ионизационные 93
– многопроволочные 102
координатные 102
– двумерные 102
– линейные 102
линейные позиционно-чувствительные 103
ПЗС-детектор 108
твердотельные 96, 104, 753
полупроводниковые 106
– литий-дрейфовые 106
сцинтилляционные 104
телевизионные 108
IP-детекторы 109
Дефекты первого, второго классов 296
Дефекты упаковки 294
Диаграмма переходов
безрадиационный переход 43
радиационный переход 43
Дипольное правило отбора 43
Дисперсионные поправки 71
Дисторсия 449
Дифрактометр
для монокристаллов 202
для поликристаллов 231
для радиоактивных материалов 238
на синхротронном излучении 251
с дисперсией по углам 231, 232
с дисперсией по энергиям 231
с экваториальной геометрией 202
трехкружный 202
четырехкружный 203
– классический 203
– каппа-дифрактометр 204
энергодисперсионный 232
Ψ –дифрактометр 274
Ω – дифрактометр 273
Дифрактометрическое определение текстуры 304
- методом наклона 305
- методом поворота 304
Дифракционный класс 180
Дифракционный контраст 552, 553
Дифракционный спектр
искажение профиля дифракционной линии 242, 243
оптимальные режимы съемки 244
статистические погрешности счета 241

Дифракция нейтронов 344
применение 346
Дифракция электронов 75, 335
быстрых, HEED 75
– геометрия 337
– обратно рассеянных 343
– применение 340
медленных, LEED 75, 344
Дифракция Френеля 452
Дифференциальная дилатометрия 264
Дифференциальный детектор 60
Диффузное гало 122
Диффузный фон 124
Доза
поглощенная 95
рентген 95
эквивалентная 95
экспозиционная 95
– мощность 95
Дозиметрия рентгеновского излучения 95
Дуоплазмотрон 416
Дуальная природа излучения 18

EXAFS-спектроскопия 62, 356, 357

Закон
Бугера–Ламберта–Бэра 590
Мозли 42
смещения Вина 23
Снеллиуса 27
сохранения интегральной интенсивности 121
Закса сетки 306
Зеркальная рентгеновская оптика 22
Заряд объемный 423
Зиверт 95
Зональные кривые 134, 166

Излучение
монохроматическое 18
ондуляторное 32
циклотронное 31
Изображение
светлопольное 514
темнопольное 514
Изомерный сдвиг 682
Индекс асимметрии 46

Индексы интерференции 129
Индицирование
в методе вращения191, 192
в методе порошков 228
Инерция пленки 113
Интегральный коэффициент отражения 148
Интенсивность дифракционных максимумов 79
нейтронов 79
рентгеновских 79
– интегральная 148
– нормированная 125
электронов 79
Интенсивность рассеяния электроном 67
Интерференционное уравнение 123, 128
геометрическая интерпретация 131
– Бриллюэном 132
– в методе вращения 134
– в методе Косселя 215
– в методе Лауэ 133
– в методе порошков 136
– в энергодисперсионном дифрактометре 248
Источник ионов 412
In–situ эксперимент 557

Камера
Ионизационная 94, 101

КРОС 260
фотографирования
обратной решетки 198
Каналирование 781
Кантилевер 485
Картотека ASTM-JCPDS 320
Катод
автоэмиссионный 405
горячий 80
термоэмиссионный 405
холодный 80
Квадратичная форма 228
Квадрупольное
правило отбора 45
расщепление 682, 684, 686
Квадрупольные эффекты 661
Кикучи линии 342
Кинематическая интерпретация
множителя Лоренца151
Кинематический фактор 766
Когена метод 258
Когерентность 509
Колонковое приближение 512
Кольца накопительные 29
Кома 448
Комптона эффект 71
Константы
упругости рентгеновские 278
квадрупольного взаимодействия
687
Контраст
атомный 526
композиционный 503
топографический 503
цветовой 505
Конус нормалевый 184
Корпускулярные свойства 19
Коэффициент контрастности
114
Коэффициент ослабления 52
атомный 53
линейный 52
массовый 53
эффективный 57
Коэффициент отражения
интегральный 148
Коэффициент термического
расширения 263
Крамерса формула 34
Кривоглаз, классификация
дефектов 296
Кривая качания 147
Кристалл
идеально-мозаичный 146, 161
определение качества 184
Критический угол полного внеш-
него отражения 22
Крюк-эффект 294
Курнакова точка 331
Кюри точка 351

Лауэвский класс 165
Лауэграмма 166, 172
Линза электростатическая
иммерсионная 439
квадрупольная 442
магнитная броневого типа 441
одиночная 440
Люминофор 429

Магнитная структура 350
Магнитное расщепление 688
Масс-спектрометрия вторично-
ионная 613
аппаратура 618
обработка результатов 622
применение 633
Междублетное расстояние 281
Мелкодисперсность 291
Мертвое время 97
Мессбауэра эффект 50, 669
Метод
абсорбционный 584
гармонического анализа

формы линии 287
металлической фольги 559
отношения правдоподобия 260
развертки слоевой линии 165
рентгеновской диагностики плазмы 23
проб и ошибок 210
рентгеновского гониометра 206
Речингера 281
Ритвельда 246
Стокса 286
флуоресцентный 584
широко расходящегося пучка 213
эмиссионный 584
Метод вращения монокристалла 134, 164, 186
определение углов отражения 191
определение числа атомов в ячейке 190
Метод Косселя 165, 213
индицирование 216
линии косселевские 213
линии псевокосселевские 213
применение 216
Метод Лауэ 134, 164, 165, 206
применение 173
Метод порошков 136, 137, 219
выбор излучения 222
индицирование 228
Методы позитронно-аннигиляционной спектроскопии 707
измерение времени жизни 713
угловая корреляция 716
угловое распределение аннигиляционных фотонов 718
Микроанализ рентгеноспектральный 600
Микроденситометр 115
с бегущим лучом 115
Микродифракция 522
Микрозонд ионный 619
Микроканальная пластина 436
Микронапряжения 266
Микроскопия
автоионная 470
– интерпретация 483
– моделирование 483
– применение 480
автоэлектронная 461
просвечивающая электронная 508
– аналитическая 547
– высоковольтная 549
– применение 525
– растровая 536
растровая электронная 493
– низковольтная 507
– применение 504
туннельная сканирующая 485
– атомных сил 486
– применение 489
Микрофотометр 115
Множитель
атомный 67
Лоренца 146
комбинированный для монокристалла 151
комбинированный угловой для поликристалла 153
– монокристалла 153
– порошка 152
повторяемости 159
поглощения 157
поляризационный 64
структурный 124, 140, 141
– для алмаза 144
– для ГПУ кристалла 145
– для ГЦК решетки 142
– для ОЦК решетки 141
– для CsCl 142
– для NaCl 143
– для ZnS 145

температурный 154
Дебая-Валлера 156
Томсона 64
Фано 98
Монохроматор 83
геометрия 85
двухкристальный 88
концентрирующий 86, 224
плоский 85
с изогнутым кристаллом 224
фокусирующий 86
Муаровый узор 534

Найта сдвиг 667
Напряжения
классификация 266
– макронапряжения, напряжения I-го рода 266
– микронапряжения, напряжения II-го рода 266
– статические искажения 266
Населенности уровней 644
Нейтронно-активационный анализ 738
– инструментальный 739
– радиохимический 739
Нелинейность и расщепление в $\sin^2\psi$-методе 272
Нирфельда правило 280
Нормальные уравнения 372
Нормировка 310
Вильсона 311
Морриса 310
Харриса 310
Нулевая матрица 348

Область
нормальной экспозиции 114
передержек 114
равных импульсов 94
соляризации 114
Обратные полюсные фигуры 249, 298, 309
Обратный комптон-эффект 33
Оже-спектральный анализ 49
Оже спектроскопия 563
аппаратура 571
– калибровка 574
применение 576
Оже-электрон 46, 564, 43
Костера-Кронига 47, 570
Оже-эффект 46, 564
Окно спектральное 59
Ондулятор 32
Определение коэффициента термического расширения 263
Оптика
гауссовская 446
рентгеновская зеркальная 22
Оптическая плотность 115
Ориентировка 174
аналитическая 177
частичная или полная 175
Особенности спектров
мессбауэровских 50
оптических 50
рентгеновских 50
Отражательная способность
единицы объема кристалла 148
интегральная идеального кристалла 163
монохроматора 84
удельная 148
Отражение селективное 124

Парсиваля соотношение 121
Первеанс 403
Первичное возбуждение 23, 47
Период идентичности 189
Пики вылета 100
Пластина микроканальная 436
Пластины изображения 109

Плотность почернения 112
Погасания
структурные 207
зональные 207
интегральные 207
сериальные 207
Поглощение рентгеновских лучей
истинное атомное 54
фотоэлектрическое 54
Поглощение энергии
ядерной системой 645
Погрешности 257
систематические 257
случайные 257
Подход Фиалы 325
Позитрон 707
время жизни 708, 709, 712
время термализации 709
Позитронно-аннигиляционная спектроскопия 707
применение 722, 724
феноменологическая теория 710
Показатель преломления 20, 400
рентгеновских лучей 21
электронно-оптический 401
Полани формула 192, 302
Поле индексов
лауэграммы 168
эпиграммы 169
Полное внешнее отражение
рентгеновских лучей 22
критический угол 22
Полуширина линии 45
энергетическая 45
Полюсная плотность 310
Поляризация синхротронного излучения 30
Порог чувствительности 113
Порядок отражения 25
Постоянная
времени 240
прибора 518
электронографа 337
Потенциал
возбуждения 39
ионизации 470
Предел дифракции 167
Преобразование Фурье 117
дельта функции 118
решеточной функции 118
функции Гаусса 118
функции треугольника 118
функции щели 118
элементарной ячейки 140
Прецессионная камера 200
Прецизионное определение
периодов решетки 255
применение 263
Прецизионность 256
Принцип
обратимости 539
Ферма 400
Прожекторный эффект 31
Пространство дрейфа 477
Прострельный анод 38
Прямые полюсные фигуры 297
Пучок
аксиально-симметричный 389
монохроматический 394
моноэнергетический 19, 407
параксиальный 389
полиэнергетический 425

Разделение дублета 281
Разрешающая способность 459
Распределение
Гаусса 118
Пуассона 98
Стьюдента 375
Фишера 375
χ^2 374
Рассеяние мессбауэровских

γ-квантов 74
резонансное 74
рэлеевское 74
Рассеяние нейтронов 76
магнитное 78
потенциальное 77
резонансное 77
Рассеяние рентгеновских лучей 62
аномальное 70, 182
кристаллом 122
Рассеяние электронов
двухлучевое 510
малоугловое неупругое 543
многолучевое 510
неупругое 75
упругое 75
Рассеяние
когерентное 20, 51, 54, 63
некогерентное 71
свободным электроном 63
Расшифровка атомной структуры 206
Резерфордовское обратное рассеяние 765
кинематический фактор 766
применение 777
Резонанс гигантский 745
Рекомбинация ионов 93
Релаксация
спин-решеточная 643
спин-спиновая 646
Рентген 95
Рентгениометр 197
Вейсенберга 197
с плоской пленкой 198
с цилиндрической пленкой 197
Рентгеновская группа кристалла 209
Рентгеновская диагностика плазмы 23
Рентгеновская дифференциальная дилатометрия 264
Рентгеновская оптика 89
зеркала полного внешнего отражения 89
зонные пластинки Брэгга–Френеля 91
зонные пластинки 91
многослойные тонкопленочные структуры 89
рентгеновские линзы 92
Рентгеновская трубка 34
для рентгеноструктурного анализа 81
острофокусные 80, 82
с вращающимся анодом 83
тупофокусные 80
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 49
Рентгеновская характеристика вещества 318
Рентгеновские лучи 18
Рентгеновский лазер на свободных электронах 33
Рентгенографическое определение макронапряжений 268
φ-интегральным методом 275
ψ-дифференциальным методом 275
$\sin^2\psi$-методом 270
Рентгеноспектральный анализ 42, 49, 584
абсорбционный 56, 584
с дисперсией по длинам волн 43
с дисперсией по энергиям 43
флуоресцентный 49, 584
Реперные линии 318
Роговского пояс 426
Ройсса модель 277

Свертка функций 119
Сверхструктурные линии 331
Светоотдача 430

Сдвиг Найта 667
Симметрия лауэграмм 181
Сингонии 179
Синтез Фурье 211
Синхротронное (магнитотормозное) излучение 29
  свойства 29
Сканирование
  θ – 2θ 239
  ω 239
Скачок поглощения 39
Слоевые линии 135, 187
  нулевая 188
  n-я 188
Слой половинного ослабления 53
Случайные ошибки 367
Собственная вуаль 113
Соллера щель 88
Спектр
  линейчатый 23
  непрерывный 23, 34
    поляризованный 38
  полихроматический 18
  дифракционный 248
  флуоресцентный 248
  характеристический 23, 38
Спектральное разрешение монохроматора 84
Спектрометр
  Брэгга 27
  рентгеновский 596
    – бездисперсионный 599
    – сканирующий 597
    – многоканальный 597
  с цилиндрическим зеркалом 571
Спектроскопия
  автоэлектронная 462
  позитронно-аннигиляционная 707
  EXAFS 358
    – обработка спектров 359
    – применения 361
  XANES 358
Способы возбуждения характеристического излучения 47
  внутренняя конверсия β частиц 48
  внутренняя конверсия γ-кванта 48
  вторичное возбуждение 47
  K-захват 48
  облучение протонами или ионами 49
  облучение радиоактивными изотопами 49
  первичное возбуждение 47
Стигматор 453
Страуманис (зарядка асимметричная) 221
Структурная амплитуда 140
  единичная 209
Структурная схема дифрактометра 235
Сумма лауэвская 124
Сфера
  отражения 132
  распространения 132
  фокусировки 235
  – неэкваториальное сечение 274
  – экваториальное сечение 235
  Эвальда 132
  единичного радиуса 171
Сцинтиллятор 438

Твердый раствор 326
  рентгенографический анализ 326
Текстура 298
  аксиальная, неограниченная 298

– определение оси 300
кольцевая 299
кубическая 300
пластинчатая 298, 339
прокатки 299
– алюминия 308
– ГПУ металлов 309
– латуни 307
– меди 307
– молибдена 308
спиральная 298
Текстурный анализ 297
примеры 307
Теория дифракции, рассеяния 117
динамическая 117
кинематическая 117
Теория распыления каскадная 633
Тепловое излучение 23
Тонкая структура спектра поглощения 61
EXAFS 61, 356
XANES 61, 358
Тормозное рентгеновское излучение 34
Точка кроссовера 403
Точки первого или второго рода 179
Точность 256
Трансформанта Фурье 118, 120
Туннелирование электронов 485

Угол
апертурный 410
брэгговский 26
рассеяния аксиальной текстуры 297
Ударная ионизация 94
Умножитель
вторичный 621
фотоэлектронный 104, 433
Упорядочение 331, 334, 350, 698
Уравнения Блоха 650
Уравнения Лауэ 129
Уширение дифракционных линий 137, 281
геометрическое 281
инструментальное 281
физическое 281
– из-за мелкодисперсности 137
– из-за микродеформаций 138

Фазовая проблема 120, 212
Фазового анализа методы
внешнего стандарта 325
внутреннего стандарта 325
градуировочной кривой 324
Фазовый анализ 317
качественный 317
– чувствительность 318
количественный 323
Фактор
Дебая-Валлера 675
расходимости 211
формы кристалла 129, 131
Фарадея цилиндр 425
Фильтр 57
дифференциальный 59
Росса 59
сбалансированный 59
селективно-поглощающий 57
Фильтрация
рентгеновских лучей 56, 224
синхротронного излучения 669
Флуоресцентное излучение рентгеновское 24, 47, 248
Фойгта модель 277
Фокусировка 87
по Брэггу–Брентано 233
по Зееману–Болину 236
Фокусирующие системы 439
Формирование изображения 543

Формула
Брейта–Вигнера 674
Буропа 589
Вульфа–Брэгга 24
Крамерса 34
Полани 192, 302
Резерфорда 770
Селякова–Шерера 137
Томсона 64
Фотографическая регистрация 110
Фотоэлектрон 54
Фотоэмульсии ядерные 753
Фотоядерные реакции 744
Френеля дифракция 452
Фриделя
классы 181
правило 120, 181
Функция
Гаусса 118
интенсивности 526
интерференционная 124, 127
парного распределения 124
Паттерсона 120
приведенная парного распределения 125
радиального распределения 124
распределения 368
распределения ориентаций 298, 311
решеточная 118
Фурье синтез 211

Характеристики детекторов
внутреннее, газовое усиление 94
временное разрешение 97
диапазон рабочих длин волн 107
линейность 99
мертвое время 97
скорость счета 96
энергетическое разрешение 97
эффективность 96
Характеристическая кривая 113
Характеристический спектр рентгеновского излучения 23, 38
Хилла усреднение 277
Химический сдвиг 659, 682

Центр
проявления 112
скрытого изображения 111
чувствительности 111
Центральная предельная теорема 370

Частота
ларморова 648
резонансная 643

Штрих-диаграмма 322

Эйлеровское кольцо χ 203
Эквинаклонный метод 198
Экспозиция 112
Экстинкционная длина 164
для нейтронов 164
для рентгеновских лучей 164
для электронов 164
Экстинкционные контуры 515
Экстинкция 160
вторичная 160
первичная 162
Экстраполяция 258
аналитическая 258
графическая 258
Эксцентриситет 257
Электрон
истинно вторичный 495
конверсии 691
Костера–Кронига 47

Оже 43, 564
– глубина выхода 566
– энергия 47
отдачи 72
фотоэлектрон 54
Электронная плотность
неограниченного кристалла 120
Электронная пушка 404
Электронный проектор 466
Электронограмма 335
Электроны быстрые 98
Эмиссия автоэлектронная 455, 461
Эпиграмма 166, 173
Эргодичность 155
Эффект
матричный 577
Мессбауэра 50, 669
– квантовая природа 672
– применение 695
– спектрометры 693
– физические принципы 670
полного внутреннего отражения 21
полного внешнего отражения 22
экранирования 658
Эффективная область
в методе вращения 187
в методе Лауэ 167
Эффективное сечение рассеяния электроном 65
Эффективный радиус пленки 257
Эффективная длина волны 57
Эхо спиновое 655

Юстировка 187

Ядерный гамма-резонанс 668
Ядерный магнитный резонанс 640
квантово-механическое описание 640
классический 647
применение 657, 660
Яркость
пучка 425
свечения 430

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Учебник для вузов

Под общей редакцией Б.А. Калина

Издание третье, переработанное

Том 3

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Редактор *Е.Н. Кочубей*
Оригинал-макет изготовлен *С.В. Тялиной*

Подписано в печать 11.01.2021. Формат 60×84 1/16
Объем 50,0 п.л. Уч. изд. л. 50,0. Тираж 550 экз. Заказ № 1124Э.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, Москва, Каширское ш., 31

ООО «Клуб печати»,
г. Москва, Марьиной Рощи 3-й проезд, дом 40, строение 1, офис 32.