

## Г л а в а 2

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

#### 2.1. Электромагнитные волны, применяемые для изучения структуры кристаллов

Полезную информацию о структуре некоторых кристаллических твердых тел можно получить из макроскопических и микроскопических исследований морфологии образца. Однако разрешающей способности видимого света и ультрафиолетового излучения ( $\lambda \sim 5000-1000 \text{ \AA}$ ) совершенно недостаточно для определения пространственного положения атомов и молекул и расстояний между ними в кристалле, так как обычно эти расстояния порядка нескольких  $\text{\AA}$  ( $10^{-10} \text{ м}$ ).

Исследование структуры того или иного объекта под микроскопом в общем случае предполагает использование излучения с длиной волны, меньшей, чем расстояние, которое необходимо определить:

$$\lambda_{\text{иссл}} \ll d_{\text{изм}}. \quad (2.1)$$

В этом случае можно пользоваться законами геометрической оптики. Длины волн излучения, удовлетворяющие условию (2.1), соответствуют жесткому  $\gamma$ -излучению,  $\beta$ -излучению высоких энергий. Однако применение жесткого  $\gamma$ -излучения весьма затруднительно вследствие слабого взаимодействия с веществом.  $\beta$ -излучение (электроны), напротив, обладает недостаточной проникающей способностью для анализа строения трехмерного кристалла. Тем не менее, существует электронная микроскопия высокого разрешения, которая позволяет получить микроскопическое изображение плоских атомных сеток на поверхности некоторых кристаллов с известной структурой.

В последние годы появились новые методы микроструктурных исследований, связанные с возможностями *сканирующих туннельных микроскопов* (СТМ) и *атомно-силовых микроскопов* (АСМ). Принцип работы СТМ состоит в регистрации туннельного тока, возникающего при квантово-механическом туннелировании электронов из атомов исследуемой поверхности в тончайшее вольфрамовое острие, находящееся в непосредственной близости — порядка  $1 \text{ \AA}$  — от кристалла. Ясно, что наибольшая вероятность

туннелирования электронов возникает, когда острие находится непосредственно над атомом (там, где электронная плотность максимальна), и уменьшается при удалении от него. В АСМ непосредственно регистрируется сила кулоновского взаимодействия острия и атома, которая максимальна при тех же условиях.

Однако наиболее развиты в настоящее время *дифракционные методы исследования кристаллической структуры*, в которых используют дифракцию волн, взаимодействующих с атомными плоскостями. Длины этих волн должны быть сравнимы с межатомными расстояниями в кристалле:

$$\lambda_{\text{иссл}} \sim d_{hkl}. \quad (2.2)$$

Исследуют структуру, используя дифракцию фотонов, нейтронов и электронов. С помощью этих методов можно определить размер элементарной ячейки, положения ядер и распределение электронов в ячейке. Угол, на который отклоняется дифрагированная волна, зависит от кристаллической структуры и от длины волны падающего излучения.

**Рентгеновские лучи.** Энергию кванта рентгеновского излучения можно определить согласно соотношению:

$$E_{\text{рент}} = h\nu_{\text{рент}} = hc/\lambda_{\text{рент}}, \quad (2.3)$$

где  $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг  $\cdot$  с =  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж  $\cdot$  с — постоянная Планка,  $\nu$  и  $\lambda$  — частота и длина волны излучения, соответственно,  $c$  — скорость света в вакууме. Для практических целей удобно записать эту формулу в виде:

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12,4}{E(\text{кэВ})}, \quad (2.4)$$

где длина волны  $\lambda$  получается в ангстремах, если взять энергию  $E$  в килоэлектрон-вольтах ( $1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-12}$  эрг =  $1,60 \cdot 10^{-19}$  Дж). Отсюда следует, что длине волны в  $1 \text{ Å}$  соответствует энергия  $E \sim \sim 12 \text{ кэВ}$ . Поэтому для исследований кристаллов необходимо рентгеновское излучение с энергией квантов  $10\text{--}50 \text{ кэВ}$ . Такое излучение можно получить за счет двух механизмов:

— торможением быстрых электронов в металлических мишенях (*тормозное излучение*). При замедлении (отрицательном ускорении), согласно законам электродинамики, заряженная частица должна излучать электромагнитную энергию. Это излучение имеет широкий непрерывный спектр;

— при неупругом столкновении быстрых электронов с электронами внутренних оболочек атомов мишени (*характеристическое излучение*). Это излучение имеет линейчатый спектр, связанный с высокоэнергетическим возбуждением атомных электронов. В результате спектр имеет узкие линии излучения. Например, при

бомбардировке медной мишени в вакууме быстрыми электронами получается интенсивная линия излучения  $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ; для Мо линия  $K_{\alpha 1}$  имеет  $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$ . Благодаря применению различных металлических мишеней удается использовать различные длины волн монохроматического рентгеновского излучения.

В результате взаимодействия с атомом электромагнитная волна может быть частично или полностью рассеяна электронами этого атома — без изменения частоты излучения. Для волн оптического диапазона  $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$  суперпозиция упруго рассеянных волн приводит к оптическому преломлению. Однако, если длина волны удовлетворяет условию (2.2), то можно обнаружить один или несколько дифрагированных на трехмерной дифракционной решетке кристалла пучков в определенных, отличающихся от первоначального, направлениях.

Нейтроны. Кинетическая энергия и импульс частицы связаны между собой соотношением

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.5)$$

а длина волны и импульс — формулой

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.6)$$

Тогда можно получить, что длина волны де Бройля нейтрона и его энергия будут связаны соотношением

$$E_n = \frac{h^2}{2m_n \lambda_n^2}, \quad (2.7)$$

где  $m_n = 1,675 \cdot 10^{-24} \text{ г}$  — масса нейтрона. Для практических целей удобно записать (2.7) в виде

$$\lambda_n(\text{\AA}) \approx \frac{0,28}{\sqrt{E_n(\text{эВ})}}, \quad (2.8)$$

где  $E_n$  — энергия нейтрона в эВ. Следовательно, длине волны в  $1 \text{ \AA}$  соответствует энергия  $E_n \sim 0,08 \text{ эВ}$ , а нейтроны с такой энергией движутся со скоростью всего  $4000 \text{ м/с}$ . Нейтроны взаимодействуют с веществом несколькими способами:

— в немагнитных кристаллах они взаимодействуют только с ядрами атомов, поскольку нейтрон не имеет заряда, а его масса намного превышает массу электрона атомной оболочки. Если происходящее при этом рассеяние — упругое и когерентное, то оно подчиняется тем же геометрическим законам, что и рассеяние рентгеновских лучей или электронов. Дифракционные картины

для нейтронов и рентгеновских лучей одинаковы, за исключением того, что нейтроны более эффективно рассеиваются на легких атомах;

— благодаря наличию у нейтронов магнитного момента они взаимодействуют с магнитными моментами электронов в магнитных кристаллах — ферро-, ферри-, антиферро-, парамагнетиках, что дает ценную информацию о магнитной структуре таких кристаллов;

— медленные нейтроны участвуют в процессах неупругого рассеяния на колебаниях решетки, что дает возможность исследований таких колебаний.

**Э л е к т р о н ы.** Длина волны де Бройля электрона и его энергия связаны уравнением

$$E_e = \frac{h^2}{2m_e \lambda_e^2}, \quad (2.9)$$

где  $m_e = 0,911 \cdot 10^{-27}$  г — масса электрона. В практически удобной форме:

$$\lambda_e (\text{Å}) = \frac{12}{\sqrt{E_e (\text{эВ})}}, \quad (2.10)$$

где  $E_e$  — энергия электрона в эВ. Длине волны в 1 Å соответствует энергия  $E_e \sim 150$  эВ, а скорость таких электронов может составлять около  $7 \cdot 10^6$  м/с. Поскольку электрон — заряженная частица, он испытывает сильное взаимодействие с веществом, и, прежде чем подвергнуться упругому или неупругому рассеянию, может проникнуть в кристалл только на несколько сот ангстрем. Поэтому для изучения структур объемных кристаллов дифракция электронов непригодна. Однако электронография полезна, по крайней мере, в двух случаях:

1) *при изучении поверхностных слоев и состояния поверхности кристаллов*; характер перехода от идеальной решетки к незаполненному пространству вне кристалла зависит как от способа обработки поверхности кристалла, так и от степени ее чистоты;

2) *при изучении тонких пленок*; достаточно тонкую пленку можно рассматривать как два поверхностных слоя, пренебрегая объемом между ними; дифракция электронов оказалась полезной для выявления отличий структурных свойств тонких слоев вещества от свойств «идеального» объемного монокристалла.

## 2.2. Закон дифракции Брэгга–Вульфа

Предположим, что падающие волны зеркально отражаются от семейства параллельных атомных плоскостей, расстояние между которыми составляет величину  $d_{hkl}$ . Рассматривается только упругое рассеяние, при котором длины волн фотонов или нейтронов

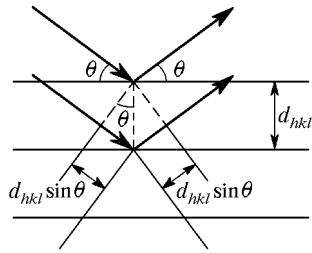


Рис. 2.1. К выводу закона Брэгга–Вульфа

не изменяются при отражении. Пусть от каждой плоскости отражается лишь малая доля энергии. Наблюдение дифрагированных пучков возможно лишь тогда, когда отраженные от параллельных атомных плоскостей пучки интерферируют с взаимным усилением. Пусть пучок лежит в плоскости чертежа (рис. 2.1).

Для лучей, отраженных от соседних плоскостей, разность хода равна  $2d_{hkl} \sin \theta$ , где угол  $\theta$  отсчитывается от атомной плоскости. Излучение, отраженное от соседних атомных плоскостей, будет при интерференции усиливаться в том случае, если разность хода

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda. \quad (2.11)$$

Соотношение (2.11) представляет собой *закон Брэгга–Вульфа*. Отметим две особенности, существенные для понимания данного процесса:

— хотя, по предположению, отражение от каждой плоскости происходит зеркально, синфазное сложение волн от всех параллельных плоскостей происходит только при *определенных значениях углов  $\theta$  (длин волн)*;

— если бы каждая атомная плоскость обладала способностью полностью отражать падающий пучок, то излучение «чувствовала» бы только первая плоскость из всех параллельных плоскостей, и зеркальное отражение происходило бы при всех длинах волн и любых углах падения.

Закон Брэгга–Вульфа есть следствие периодичности пространственной решетки. Он не связан с расположением атомов в ячейке или с базисом в каждом узле решетки. Расположение атомов в базисе определяет лишь относительную интенсивность дифрагированных пучков различных порядков  $n$  для данного семейства параллельных плоскостей.

Из (2.11) следует, что брэгговское отражение имеет место при длинах волн, подчиняющихся неравенству

$$\lambda \leq 2d_{hkl}. \quad (2.12)$$

Вот почему видимый свет и другие, более длинноволновые излучения не могут быть использованы для дифракционных исследований кристаллов. Однако применять излучения с более короткими длинами волн также неудобно — угол  $\theta$  становится слишком малым.

Рассмотрим, например, излучение с  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , падающее на кубический кристалл с постоянной решетки  $a = 4,00 \text{ \AA}$ . При дифракции на семействе параллельных плоскостей (100) в первом порядке ( $n = 1$ ) из (2.11) имеем:

$$\theta = \arcsin \left( \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right) = \arcsin \left( \frac{1,54}{8,00} \right) = 11^\circ.$$

Ясно, что с уменьшением длины волны будет уменьшаться и угол, так что для гамма-излучения приходится использовать скользящие пучки.

### 2.3. Экспериментальные дифракционные методы рентгеноструктурного анализа

Из закона Брэгга–Вульфа (2.11) следует, что для дифракционного максимума интенсивности необходима определенная связь между  $\theta$  и  $\lambda$ . Удовлетворить условию (2.11) можно двумя способами:

- подбирать длины волн;
- подбирать углы падения, производя сканирование.

В современных исследованиях применяют модификации трех основных методов.

*Метод Лауэ.* Узкий пучок рентгеновских лучей падает на монокристалл так, как показано на рис. 2.2. Немонохроматический пучок рентгеновских лучей или нейтронов от источника 1 через коллиматор 6 попадает на монокристаллический образец 2, размеры

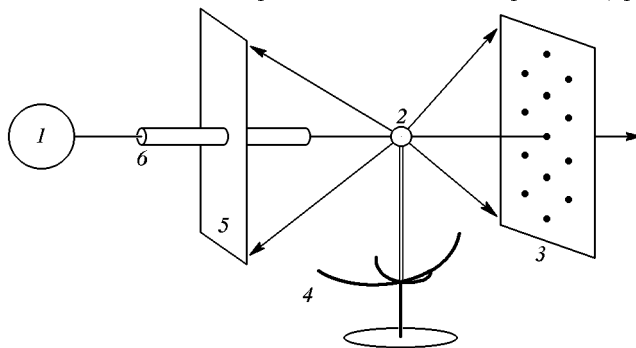


Рис. 2.2. К объяснению метода Лауэ

которого могут не превышать 1 мм. Излучение в этом пучке обладает широким диапазоном длин волн, и для той или иной длины волны, удовлетворяющей условию (2.11), возникает дифракционный рефлекс. По сути, кристалл производит отбор дискретного набора дифракционных отражений. На рис. 2.2 показаны два положения 3 и 5 плоской фотопластинки или фотопленки для прямой и обратной съемки набора дифракционных «пятен», распре-

деление которых характеризует структуру и ориентацию кристалла. Получаемая дифракционная картина соответствует симметрии кристалла: если кристалл, например, обладающий осью симметрии 4-го порядка, ориентирован так, что эта ось параллельна падающему пучку, то лауэграмма также будет обладать осью симметрии 4-го порядка.

Если структура кристалла заранее неизвестна, набор дифракционных пятен с трудом поддается расшифровке, поскольку при дифракции от одной и той же серии параллельных плоскостей в одну и ту же точку фотопластинки могут отразиться несколько волн разной длины, которым соответствуют различные порядки дифракционных максимумов. Поэтому метод Лауэ редко используют для исследования новых структур. Он находит применение, главным образом, для быстрого определения симметрии или для ориентации кристалла известной структуры. В последнем случае положение образца в пространстве можно менять с помощью трехосного гониометра 4.

Исторически первым кристаллом, который изучал М.Лауэ с помощью рентгеновской дифракции, был медный купорос. Однако именно в силу сложности его кристаллической структуры не была

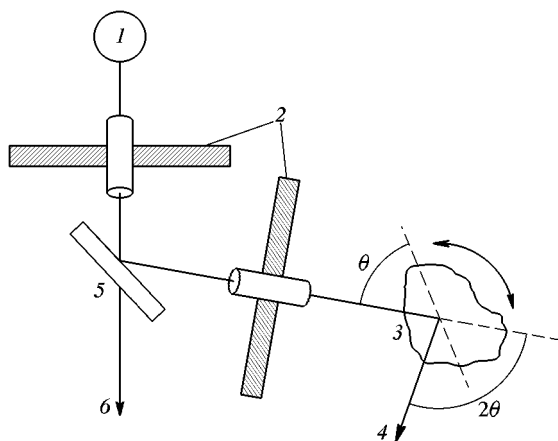


Рис. 2.3. Схема метода вращения кристалла: 1 — источник излучения; 2 — коллиматоры; 3 — образец; 4 — дифрагированный пучок в направлении к фотопластинке или счетчику; 5 — кристалл-монокроматор; 6 — неотклоненный пучок

расшифрована. И только после исследований и определения относительно простых — кубических щелочно-галогидных кристаллов началось широкое изучение более сложных веществ, совершенствование техники и методики расшифровки структур.

Метод Лауэ используют также для определения размеров искажений и дефектов, возникающих в кристалле при механической и термической обработке.

*Метод вращения кристалла.* В этом случае монокристалл вращается вокруг какой-либо оси в монохроматическом пучке рентгеновских лучей или нейтронов (рис. 2.3).

Монохроматизация падающего от источника 1 пучка производится кристаллом-монокроматором 5 или с помощью фильтров. Прошедший через коллиматоры 2 монохроматический пучок дифрагирует на определенной атомной плоскости монокристаллического образца 3 всякий раз, когда при вращении образца значение угла  $\theta$  удовлетворяет условию (2.11). Серия дифракционных рефлексов регистрируется на фотопленке, свернутой в цилиндр. Все пятна от пучков, дифрагированных от плоскостей, параллельных вертикальной оси вращения, будут лежать в горизонтальной плоскости. Плоскости с другими ориентациями будут давать отражения, расположенные выше и ниже горизонтальной плоскости.

На практике используются несколько разновидностей этого метода. В *методе качаний* вместо вращения кристалла на  $360^\circ$  его заставляют качаться в ограниченном интервале углов. Ограниченность этого интервала понижает вероятность наложения отражений различного порядка. В *методах Вейсенберга* и *прецессии* синхронно с качающимся кристаллом происходит перемещение пленки.

В современных методах применяют дифрактометры, в которых для регистрации дифрагированных пучков используют сцинтилляционные или ионизационные счетчики (счетчики Гейгера-Мюллера). С помощью этого возможна автоматизация эксперимента, так как сложные структуры могут давать большое — порядка 10000 — число отражений. К настоящему времени расшифрованы многие тысячи монокристаллических структур как неорганического, так и органического состава.

*Метод порошка (метод Дебая-Шеррера).* В этом методе (рис. 2.4) пучок монохроматического излучения 1 падает на заключенный в тонкостенную капиллярную трубку образец 2 в виде

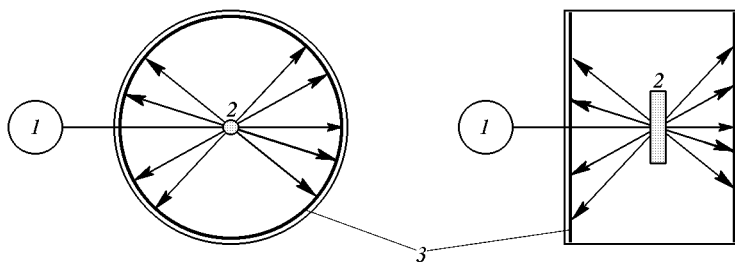


Рис. 2.4. Схема метода порошка

мелкого порошка или мелкозернистого поликристаллического материала со случайной ориентацией кристаллитов. Кристаллиты



должны иметь линейные размеры не более 0,01 мм, иначе набор ориентаций неэквивалентных кристаллографических плоскостей будет недостаточным.

Дифрагированные пучки, которые для того или иного кристаллита удовлетворяют условию (2.11), выходят из образца по направлениям вдоль образующих концентрических конусов, ось которых совпадает с направлением падающего пучка. При этом на плоской фотопленке, помещенной в плоскости, перпендикулярной к падающему пучку, регистрируется серия концентрических окружностей. Обычно, однако, используют цилиндрические камеры, в которых фотопленка  $\mathcal{Z}$  располагается в виде цилиндра. Этот метод также

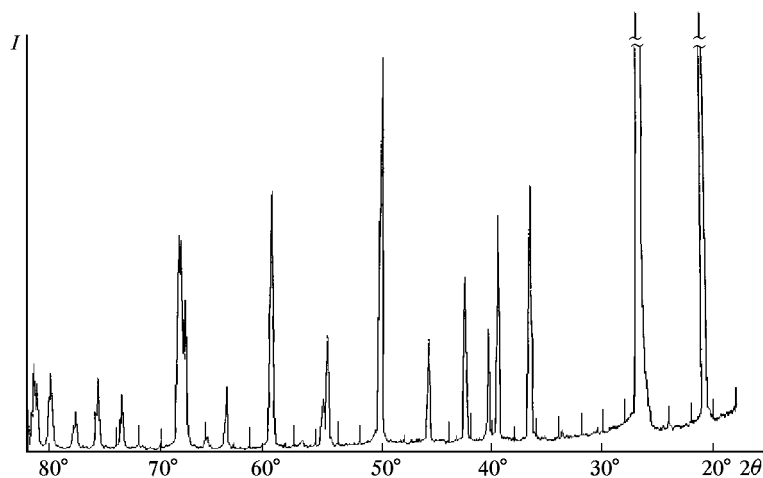


Рис. 2.5. Дебаеграмма тригонального кристалла кварца  $\text{SiO}_2$ , полученная с помощью дифрактометра. Короткие вертикальные линии — метки прибора

может быть реализован на основе дифрактометра со сцинтилляционным или ионизационным счетчиком, и дебаеграмма представляется на диаграммной ленте. Пример дебаеграммы кристалла  $\alpha$ -кварца  $\text{SiO}_2$  приводится на рис. 2.5.

Расположение и интенсивность линий дебаеграммы строго индивидуальны для той или иной кристаллической фазы данного вещества. Любое изменение кристаллической структуры, например, в результате фазового перехода, меняет дебаеграмму. Наличие дефектов уширяет линии. Часто метод Дебая—Шеррера применяют для анализа фазового состава твердых тел, которые могут содержать два и более различных вещества в кристаллической фазе. В таких случаях дебаеграмма серьезно усложняется, поскольку пики могут накладываться друг на друга. Тем не менее, рентгеновский фазовый анализ (РФА) является неременным атрибутом исследовательской кристаллографической лаборатории. Ана-

лизируют поликристаллические вещества и горные породы, состав шихты в черной и цветной металлургии и др. Для расшифровки данных РФА применяют базы данных, основанные, например, на картотеке ASTM, где собраны сведения — эталоны дебаеграмм известных неорганических веществ.

### 2.4. Условие дифракции и обратная решетка. Уравнения Лауэ

Из вида экспериментально наблюдаемых картин дифракции ясно, что каждое из семейств параллельных атомных плоскостей в результате дифракционного отражения дает точку на фотопластинке. Покажем, как дифракционная картина взаимосвязана с обратной решеткой кристалла. Пусть вектор  $\mathbf{k} = (2\pi/\lambda)\mathbf{m}$  — волновой вектор падающей волны ( $\mathbf{m}$  — единичный вектор волновой нормали плоской электромагнитной волны). При упругом рассеянии энергия кванта рентгеновского излучения не меняется:

$$\hbar\omega = \hbar\omega', \quad (2.13)$$

где  $\omega = 2\pi\nu$  и  $\omega' = 2\pi\nu'$  — циклические частоты электромагнитной волны до и после рассеяния. Поскольку дисперсионные соотношения для электромагнитной волны имеют вид:

$$\omega = ck, \quad \omega' = ck', \quad (2.14)$$

где  $c$  — скорость электромагнитной волны, то длина волнового вектора не изменится, и в результате для волнового вектора рассеянной волны выполняется:

$$|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.15)$$

Из векторного треугольника на картине дифракционного рассеяния (рис. 2.6) видно, что вектор  $\Delta\mathbf{k}$  перпендикулярен плоскостям  $(hkl)$ , т. е. имеет то же направление, что и единичный вектор нормали к плоскости  $\mathbf{n}$ . В соответствии с (1.24), вектор  $\mathbf{n}$  является вектором обратной решетки, и мы можем записать:

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{k} &= \mathbf{k}' - \mathbf{k} = 2 \sin \theta |\mathbf{k}| \mathbf{n} = 2\pi \left( \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right) \mathbf{n} = \\ &= 2\pi \left( \frac{2 \sin \theta}{\lambda |\mathbf{G}_{hkl}|} \right) \mathbf{G}_{hkl}^* = \left( \frac{2d_{hkl} \sin \theta}{\lambda} \right) \mathbf{G}_{hkl}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

В (2.16) приняты обозначения векторов обратной решетки, перпендикулярных к плоскости с индексами  $(hkl)$ :

$$2\pi\mathbf{G}_{hkl}^* = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 = \mathbf{G}_{hkl}. \quad (2.17)$$

В (2.17) определение векторов обратной решетки соответствует формулам (1.36) и (1.35). Если  $\lambda$ ,  $\theta$  и  $d_{hkl}$  таковы, что выполняется условие Брэгга–Вульфа (2.11), то (2.16) можно записать так:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}. \quad (2.18)$$

Таким образом, множество точек, образованных вектором  $\mathbf{G}_{hkl}$ , соответствует распределению пятен в дифракционном эксперименте

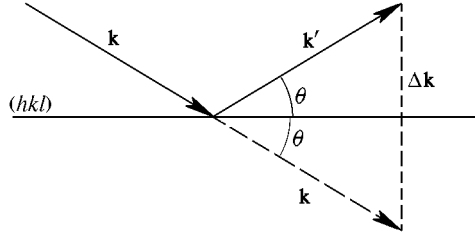


Рис. 2.6. Изменение волнового вектора при зеркальном отражении

Лауэ. Расстояния между этими точками обратно пропорциональны расстояниям между плоскостями в реальной (прямой) решетке.

Из (2.18) и (2.16) понятно, что соотношение между начальным и конечным волновыми векторами волны, испытавшей дифракцию согласно условию (2.11), следует представить в виде

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}. \quad (2.19)$$

Возводя обе части (2.19) в квадрат, получим:

$$(\mathbf{G})_{hkl}^2 + 2(\mathbf{k}, \mathbf{G}_{hkl}) = 0. \quad (2.20)$$

Соотношение (2.20) — иная форма записи условия дифракции Брэгга–Вульфа.

Наглядной интерпретацией картины дифракции в обратном пространстве является *построение Эвальда* (рис. 2.7).

Точки в правой части рис. 2.7 — это узлы обратной решетки кристалла. Направление вектора  $\mathbf{k}$  совпадает с направлением падающего на кристалл рентгеновского луча (пучка нейтронов). Вектор  $\mathbf{k}$  заканчивается на произвольном узле обратной решетки. На рис. 2.7 показана сфера радиуса  $k = 2\pi/\lambda$  с центром в начале вектора  $\mathbf{k}$ . Дифрагированный луч образуется, если эта сфера пересекает какой-либо другой узел обратной решетки и  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$ .

Ясно, что эти два узла связаны между собой вектором обратной решетки. Дифрагированный луч будет, согласно (2.19), распро-

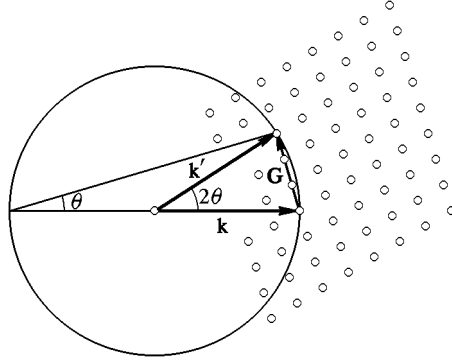


Рис. 2.7. Построение Эвальда

страняться в направлении вектора  $\mathbf{k}'$ . Построение Эвальда широко используется в рентгеноструктурном анализе и в нейтроновских дифракционных исследованиях.

Из определений векторов обратной решетки (1.34) следуют соотношения:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1) &= (\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2) = (\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3) = 2\pi, \\ (\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_2) &= (\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_3) = (\mathbf{a}_2, \mathbf{b}_3) = (\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_1) = (\mathbf{a}_3, \mathbf{b}_2) = 0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Поскольку волновой вектор при дифракции на семействе параллельных плоскостей  $(hkl)$  изменяется на величину  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$ , то, пользуясь (2.21), получим:

$$(\mathbf{a}_1, \Delta\mathbf{k}) = 2\pi h, \quad (\mathbf{a}_2, \Delta\mathbf{k}) = 2\pi k, \quad (\mathbf{a}_3, \Delta\mathbf{k}) = 2\pi l. \quad (2.22)$$

Соотношения (2.22), связывающие между собой вектор  $\Delta\mathbf{k}$ , тройку индексов  $hkl$  и базисные векторы прямой решетки, называются *уравнениями дифракции Лауэ*.

### 2.5. Амплитуда рассеянной (дифрагированной) волны рентгеновского излучения. Законы погасания

Чтобы определить интенсивность излучения, дифрагированного пространственным распределением электронов внутри каждой элементарной ячейки, следует найти направления распространения и амплитуды волн, выходящих из кристалла, относительно заданного направления распространения и амплитуды падающей волны. Пусть имеется два рассеивающих центра  $O$  и  $O'$  (рис. 2.8), и положение точки рассеяния (узла решетки) задается вектором с целочисленными компонентами:

$$\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + p\mathbf{a}_3, \quad (2.23)$$

где  $m, n, p$  — целые числа в пределах от 0 до  $M$ . В этом случае кристалл содержит  $M^3$  ячеек. Выберем начало координат ( $\mathbf{r} = 0$ )

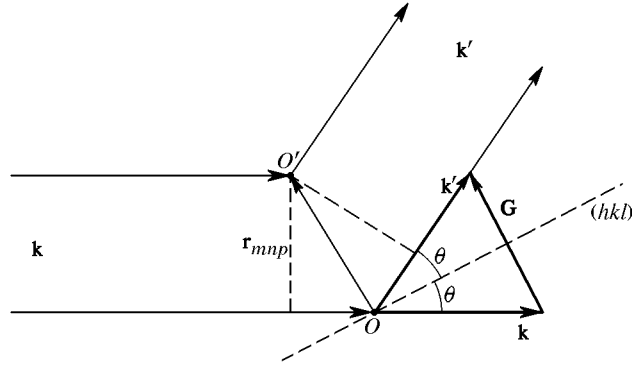


Рис. 2.8. Рассеяние на двух точечных центрах

на одном из центров рассеяния. Падая на них, начальная плоская волна возбуждает эти центры, и каждый становится источником вторичной сферической волны. Начальная волна приходит в оба центра с различной фазой, поэтому различную начальную фазу будут иметь и рассеянные волны.

Найдем разность фаз между волнами, рассеянными из центров  $O$  и  $O'$ :

$$\Delta\varphi = \mathbf{k}'\mathbf{r}_{mnp} - \mathbf{k}\mathbf{r}_{mnp} = (\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}_{mnp} = \mathbf{G}\mathbf{r}_{mnp}. \quad (2.24)$$

Тогда, если начальная волна имела единичную амплитуду ( $A = 1$ ), то рассеивающий центр в положении  $O'$  даст волну:

$$f \exp(i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}_{mnp}) = f \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}_{mnp}). \quad (2.25)$$

Коэффициент  $f$  называется *рассеивающей способностью центра*. Если объект, на который падает начальная волна, состоит из расположенных в точках  $\mathbf{r}_{mnp}$  рассеивающих центров с рассеивающей способностью  $f_{mnp}$ , то амплитуда результирующей волны будет иметь вид:

$$F = \sum_{mnp} f_{mnp} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}_{mnp}). \quad (2.26)$$

Величина  $F$  носит название *амплитуды рассеяния* данного объекта. Формула (2.26) имеет универсальный характер. Для рентгеновских лучей физическими точками, рассеивающими их, являются электроны. Если принять рассеивающую способность одного электрона равной единице, то относительная амплитуда рассеяния, выраженная в этих «электронных» единицах, имеет более

простой вид:

$$F = \sum_{mnp} \exp(i\mathbf{Gr}_{mnp}) = \sum_{mnp} \exp(i\Delta\mathbf{k}(m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + p\mathbf{a}_3)). \quad (2.27)$$

Если  $\Delta\mathbf{k}$  удовлетворяет уравнениям дифракции Лауэ (2.22), то, подставляя (2.22) в (2.27), получим:

$$F = \sum_{mnp} \exp(2\pi i(mh + hk + pl)), \quad (2.28)$$

где сумма  $(mh + nk + pl)$  принимает только целые значения. Наиболее типичным случаем рассеяния является рассеяние на электронах, распределенных с определенной средней во времени плотностью в пространстве кристалла. Определим электронную плотность  $\rho(\mathbf{r})$  с помощью соотношения:

$$n_e(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) dV, \quad (2.29)$$

где  $n_e(\mathbf{r})$  — среднее число электронов в элементе объема  $\Delta V$  в окрестности точки  $\mathbf{r}$ .

Отметим, что одна из основных характеристик объекта (в данном случае электрона) в квантовой механике — волновая функция  $\psi(\mathbf{r})$  — связана с электронной плотностью соотношением

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (2.30)$$

Рассматривая рассеяние на непрерывной функции — электронной плотности, для отыскания амплитуды рассеяния  $F$  необходимо от суммирования по дискретным точкам (2.27) перейти к интегрированию:

$$\begin{aligned} F(\Delta\mathbf{k}) &= \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}) dV = \\ &= \int_x \int_y \int_z \rho(x, y, z) \exp(i(xk_x + yk_y + zk_z)) dx dy dz, \end{aligned} \quad (2.31)$$

где  $x, y, z$  — координаты точки (в прямом пространстве),  $k_x, k_y, k_z$  — координаты вектора рассеяния  $\mathbf{k}$  (в обратном пространстве).

Распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в объекте определяется распределением  $\rho_j(\mathbf{r})$  электронов в атомах и взаимным расположением атомов в элементарной ячейке. Пики функции  $\rho(\mathbf{r})$  соответствуют центрам атомов, малые значения — распределению

внешних электронов, участвующих в химической связи между атомами. Допустим, что каждая ячейка состоит из  $s$  атомов, и положение центра  $j$ -го атома определяется вектором

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3, \quad (2.32)$$

который проведен из узла решетки  $[[mnp]]$ :  $\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + p\mathbf{a}_3$  (рис. 2.9). Этот узел жестко связан с рассматриваемой

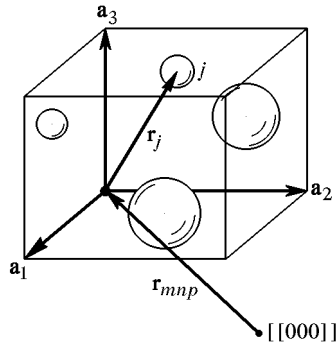


Рис. 2.9. Положение  $j$ -го атома в ячейке  $mnp$

ячейкой, которую обозначим символом  $mnp$ . Начало координат выберем в узле  $\mathbf{r}_{000} = 0$ . Относительно этого начала координат положение  $j$ -го атома в ячейке  $mnp$  определяется вектором  $\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}$ . Как известно, электроны в атоме не концентрируются вблизи ядра, а располагаются в его окрестности. Так, функция

$$\rho_j = \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}) \quad (2.33)$$

определяет концентрацию электронов в точке  $\mathbf{r}$  вблизи  $j$ -го атома в ячейке  $mnp$ . Распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  кристалла можно описать как суперпозицию электронных плотностей (2.33) отдельных атомов. Полную электронную плотность кристалла записывают в виде суммы:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}), \quad (2.34)$$

где первое суммирование проводят по всем атомам базиса ( $j = 1, \dots, s$ ), а второе — по всем узлам решетки, число которых равно  $M^3$ . В представлении (2.34) пренебрегают тонкими эффектами перераспределения  $\rho_j(\mathbf{r})$  во внешних валентных оболочках атомов при образовании химической связи. Функция электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  всюду положительна (неотрицательна).

В соответствии с (2.31) общую амплитуду рассеяния в кристалле для вектора рассеяния  $\Delta\mathbf{k}$  можно записать так:

$$\begin{aligned} F(\Delta\mathbf{k}) &= \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}) dV = \\ &= \sum_{mnp} \sum_j \int_V \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}) \exp(i(\mathbf{r}, \Delta\mathbf{k})) dV. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Преобразуем интеграл в (2.35) следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_V \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}) \exp(i(\mathbf{r}, \Delta\mathbf{k})) dV &= \\ &= \int_V \rho_j(\mathbf{r}') \exp(i(\mathbf{r}', \Delta\mathbf{k})) \exp(i(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})) dV = \\ &= f_j \exp(i(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})), \end{aligned} \quad (2.36)$$

где сделана подстановка  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{mnp}$  и введена величина

$$f_j = \int_V \rho_j(\mathbf{r}') \exp(i(\mathbf{r}', \Delta\mathbf{k})) dV \quad (2.37)$$

— *атомный фактор рассеяния*, т.е.  $f_j$  — мера рассеивающей способности  $j$ -го атома.

Соотношение (2.35) с учетом (2.36) можно сейчас записать в виде

$$\begin{aligned} F(\Delta\mathbf{k}) &= \sum_{mnp} \sum_j f_j \exp(i(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})) = \\ &= \left( \sum_{mnp} \exp(i(\mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})) \right) \left( \sum_j f_j \exp(i(\mathbf{r}_j, \Delta\mathbf{k})) \right). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Сумма

$$\begin{aligned} \sum_{mnp} \exp(i(\mathbf{r}_{mnp}, \Delta\mathbf{k})) &= \sum_{mnp} \exp(i(m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + p\mathbf{a}_3), \Delta\mathbf{k}) = \\ &= \sum_{mnp} \exp(2\pi i(mh + nk + pl)) = M^3, \end{aligned} \quad (2.39)$$

поскольку вектор рассеяния  $\Delta\mathbf{k}$  должен удовлетворять условиям Лауэ (2.22). Тогда существенным членом в (2.38) будет второй член в круглых скобках — *структурный фактор базиса*:

$$\Phi(\mathbf{G}_{hkl}) = \sum_j f_j \exp(i(\mathbf{r}_j, \mathbf{G}_{hkl})), \quad (2.40)$$

где учтено, что  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$ . Принимая во внимание, что вектор обратной решетки  $\mathbf{G}_{hkl}$  определен соотношением (2.17), а радиус-вектор атомов базиса  $\mathbf{r}_j$  — соотношением (2.32), структурный фактор базиса для некоторого набора параллельных плоскостей ( $hkl$ )



будет иметь вид

$$\Phi(hkl) = \sum_j f_j \exp(2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)). \quad (2.41)$$

Структурный фактор может быть комплексным числом. Важны нулевые значения  $\Phi(hkl)$ . Отсутствие отражения для определенных значений индексов  $h, k, l$  называется *законом погасания*. В этих случаях интенсивность отражения, разрешенного пространственной решеткой, равна нулю. Структурный фактор базиса может уничтожать некоторые отражения, разрешенные пространственной решеткой, и эти недостающие отражения помогают в определении структуры.

Найдем, например,  $\Phi(hkl)$  для ОЦК решетки. Базис ОЦК решетки состоит из двух одинаковых атомов с координатами  $[[000]]$  и  $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ , т. е. для одного из атомов  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ , а для другого  $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$ . Тогда (2.41) принимает вид

$$\Phi(hkl) = f \{1 + \exp(\pi i(h + k + l))\}, \quad (2.42)$$

где  $f$  — рассеивающая способность отдельного атома. Величина  $\Phi(hkl)$  равна нулю в тех случаях, когда значение экспоненты равно  $-1$ , т. е. если ее показатель — нечетное число, умноженное на  $i\pi$ . В итоге получаем:

$\Phi(hkl) = 0$ , если  $h + k + l =$  нечетное целое число;

$\Phi(hkl) = 2f$ , если  $h + k + l =$  четное целое число.

В дифракционной картине металлического натрия, имеющего ОЦК решетку, отсутствуют отражения, обусловленные плоскостями  $(100)$ ,  $(300)$ ,  $(111)$ ,  $(122)$ , ..., однако отражения, связанные с плоскостями  $(200)$ ,  $(110)$ ,  $(222)$ , ..., будут существовать.

Каков физический смысл отсутствия в дифракционной картине ОЦК решетки, например, рефлекса  $(100)$ ? Этот рефлекс появляется тогда, когда лучи, отраженные от плоскостей, ограничиваю-

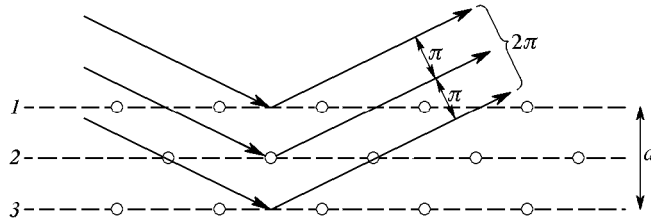


Рис. 2.10. Схема отсутствия отражения  $(100)$  для ОЦК решетки

щих элементарную кубическую ячейку (плоскости 1 и 3 на рис. 2.10), складываются в фазе  $2\pi$ . В ОЦК решетке имеется дополнительная промежуточная атомная плоскость, обозначенная

цифрой 2 на рис. 2.10, которая обладает такой же рассеивающей способностью, что и плоскости 1 и 3. Но, так как эта плоскость расположена посередине между ними и сдвинута относительно них, отраженный от нее луч сдвинут по фазе относительно рефлекса от первой плоскости, вследствие чего отражения 1 и 2 взаимно погашаются.

Для других типов решеток Бравэ существуют иные законы погашения.

### Задачи

2.1. Для кубического кристалла показать, что из условий Лауэ следует закон дифракции Брэгга–Вульфа.

2.2. Отражение первого порядка рентгеновских лучей в кубическом кристалле имеет длину волны  $2,10 \text{ \AA}$ . Найти параметр ячейки, если угол скольжения равен  $10^\circ 5'$ .

2.3. Рассчитать постоянную Авогадро по результатам исследований дифракции рентгеновских лучей в плоскости (111) алюминия:  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 19,2^\circ$ . Плотность  $\rho = 2699 \text{ кг/м}^3$ , атомная масса 26,98. Алюминий имеет ГЦК структуру.

2.4. На дебаеграмме кубического кристалла получены линии под углами Брэгга:  $12^\circ 18'$ ;  $14^\circ 6'$ ;  $20^\circ 12'$ ;  $24^\circ$ ;  $25^\circ 6'$ ;  $29^\circ 18'$ ;  $32^\circ 12'$ ;  $33^\circ 6'$ . Проиндексировать эти линии, определить тип решетки и длину ребра элементарной ячейки. Плотность вещества  $\rho = 8310 \text{ кг/м}^3$ , молекулярная масса — 312 а.е.м.,  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ .

2.5. Найти наименьшее межатомное расстояние в гранецентрированном кубическом кристалле, если дифракция рентгеновского излучения, распространяющегося вдоль [100], происходит в направлении [122]. Частота излучения  $\nu$ .

2.6. Найти атомный фактор  $f$  для однородного распределения  $Z$  электронов внутри сферы радиуса  $R$ .

2.7. Найти структурный фактор базиса кристаллической структуры алмаза.