



# DIFFRACTION PHYSICS

by John M. Cowley

Galvin Professor of Physics  
Arizona State University



1975

NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY — AMSTERDAM · OXFORD  
AMERICAN ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC. — NEW YORK

Дж. Каули

# ФИЗИКА ДИФРАКЦИИ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

канд. физ.-мат. наук А. С. АВИЛОВА,  
канд. физ.-мат. наук Л. И. МАН

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

д-ра хим. наук, проф. З. Г. ПИНСКЕРА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
МОСКВА 1979

Книга проф. Дж. Каули, внесшего существенный вклад в развитие физической оптики, охватывает материал, относящийся к оптике рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Рассматриваются основы кинематической и динамической теории дифракции, диффузное и неупругое рассеяние, структурный анализ, явления упорядочения, а также конкретные дифракционные методы изучения структуры кристаллов.

Книга предназначена для научных работников, применяющих дифракционные методы для исследования структуры и свойств материалов, для инженеров, занимающихся разработкой соответствующих приборов, а также преподавателей вузов, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физической оптики.

*Редакция литературы по физике*

1704050000

К.  $\frac{20405-056}{041(01)-79}$  56-79

© North-Holland Publishing Company — 1975

© Перевод на русский язык, «Мир», 1979

Книга проф. Джона М. Каули посвящена одному из актуальных и быстро развивающихся направлений современной физики твердого тела — рассеянию коротких, порядка межатомных расстояний, волн (рентгеновских, электронных, нейтронных). Круг проблем, затронутых автором, весьма обширен; изложение, несмотря на свою краткость, в большинстве случаев ясное, а используемый математический аппарат — метод «сверток» и фурье-преобразования — хотя и несколько формален, но компактен и прост.

Значительная часть изложенного материала тесно связана с многочисленными оригинальными работами, выполненными Дж. Каули совместно с его коллегами, а также сотрудниками и учениками в период с середины 50-х годов по 1974 г. Эти работы представляют собой существенный вклад в разработку физики дифракции.

Весьма удачно и интересно написана I часть книги. Здесь изложены некоторые основания волновой и геометрической оптики в общем виде, применимые к волнам любой длины и излучению любой природы. Вместе с тем этот материал содержит приближения и частные вопросы, существенные для многоволновой динамической теории рассеяния быстрых электронов в идеальных кристаллах, для физических основ электронной микроскопии и изучения нарушений идеальной атомной структуры кристаллов. В краткой форме представлены многие положения и результаты, которые подробно изложены в известной книге Борна и Вольфа [1]. Особого упоминания заслуживают дифракция Френеля и фурье-изображение, фурье-преобразование, геометрическая схема формирования изображения, малоугловое приближение и фазовый контраст<sup>1</sup>.

На характере изложения II части «Кинематическая дифракция» сказалось наличие ряда неясных проблем в физике рассеяния коротких волн. Поскольку кинематическое приближение отвечает относительно слабому взаимодействию излучения с веществом, а соотношение амплитуд атомного рассеяния рентгеновских лучей  $f_x$ , электронов  $f_e$  и нейтронов  $f_n$  имеет вид

$$f_e \gg f_x > f_n,$$

общий физический подход становится затруднительным. В связи с этим атомное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов кратко рассмотрено в общепринятой трактовке. Для электронов отмечена важность многоволнового рассеяния на том основании, что даже

<sup>1</sup> Методы сверток и фурье-преобразования были использованы Б. К. Вайнштейном [2].

в отдельных атомах могут иметь место подобные эффекты. Впрочем, сделанные автором замечания по поводу ограниченности первого приближения Борна (стр. 90) носят общий характер и пока неясна процедура их использования при структурных расчетах.

Кинематический подход, или первое приближение Борна, далее, в гл. 5, применяется к газам, жидкостям и некристаллическим твердым телам. С помощью функции Паттерсона, обобщенной за пределы рассеяния в кристаллах, автор наглядно показывает связь реальных атомных структур с их паттерсоновскими образами с привлечением фактора формы в случае очень малых объемов.

В гл. 6 и 16 рассматривается кинематическое рассеяние в (совершенных) кристаллах. Выделим здесь некоторые моменты, касающиеся рентгеноструктурного и электронографического анализов. Автор, возможно, недостаточно четко отметил, что в связи с изучением сложных и сверхсложных структур в рентгеновском анализе приходится решать трудную экспериментально-техническую задачу — достаточно точно (с ошибкой  $\sim 1-2\%$ ) измерить интенсивности огромного числа отражений, исчисляемых тысячами и десятками тысяч [3]. Помимо этого фундаментальной проблемой, которая сейчас интенсивно разрабатывается, является математическая теория методов прямого определения знаков и фаз указанного огромного массива структурных амплитуд (см. [4-6], там же ссылки на предшествующую литературу).

В связи с материалом, относящимся к теории и экспериментальным методам динамического рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах (гл. 8, 9 и 15), можно сослаться на более полное и систематическое изложение [7].

Что касается (быстрых) электронов, то автор недостаточно оценивает значение кинематического механизма рассеяния, уделяя основное внимание динамическому рассеянию, в особенности многоволновому. Между тем, опираясь на экспериментальный материал, накопленный за более чем 30-летний период, можно утверждать, что количественная интерпретация, отвечающая экспериментальным интенсивностям, существенно различается в двух случаях:

А. Рассеяние в тончайших поликристаллических пленках с толщинами кристалликов  $\sim 100-300 \text{ \AA}$  и поперечными размерами, во всяком случае, меньшими  $1000 \text{ \AA}$ .

Б. Рассеяние в монокристаллических пластинках толщиной  $1000 \text{ \AA}$  и более.

В случае А кинематическое приближение или кинематический механизм рассеяния преобладают. При определенных условиях (более крупные кристаллики, наличие тяжелых атомов) учитывается вклад динамического рассеяния (по преимуществу экстинкции) в интенсивности немногих сильных отражений.

В случае Б рассеяние является динамическим. Наиболее надеж-

ные и точные количественные данные получены с использованием двухволнового приближения. Число экспериментальных работ, относящихся к динамическому рассеянию, чрезвычайно ограничено. Характерной чертой динамической теории служит необходимость знания атомной структуры исследуемого кристалла при вычислении структурных амплитуд отдельных отражений. Такие расчеты отличаются сложностью и выполняются с помощью ЭВМ подчас с затратой большого машинного времени.

Рассеяние типа А приобрело особую важность в связи с развитием электроники и электронной техники, в частности для структурного контроля пленок, так же как и их состава на отдельных этапах процесса получения.

В течение многих лет с использованием тонких пленок и на основе кинематического приближения было определено более 100 атомных структур, для чего были разработаны теория и методы электронографического анализа [2, 8]. Полученные структурные данные во многих случаях были подтверждены другими методами и, по-видимому, являются вполне надежными. В последние годы была усовершенствована техника измерений интенсивностей отражений и при сопоставлении с (кинематической) теорией для сильных отражений учитываются экстинкция и второе приближение Бете (гл. 8 и 9). Так называемый  $R$ -фактор [см. формулу (6.25)] для всей совокупности отражений составляет в ряде последних работ для простых структур менее 10% и для более сложных 15 — 17%. Другим важным количественным критерием точности структурного определения является различие экспериментальных значений максимумов потенциала на проекциях и сечениях структурной модели с теоретическими величинами, вычисленными по формуле Вайнштейна ([2], формула (41) на стр. 192). В большинстве случаев это различие составляет 1 — 3%. С другой стороны, такое различие открывает возможность исследования дефектных структур, в которых некоторые положения заполнены атомами лишь статистически (оксиды Ta, Nb, V, нитриды W)<sup>1</sup>.

Гл. 13, посвященная электронно-микроскопическим исследованиям, является по необходимости весьма краткой. Более подробные сведения читатель найдет в ряде специальных монографий, в том числе в книге Хирша и др. [10]. Пожалуй, наибольший ин-

<sup>1</sup> Эти данные опубликованы по преимуществу в журнале «Кристаллография». Структурные исследования до 1956 г. отражены в книге Б. К. Вайнштейна [2]. При участии З. Г. Пинскера исследования структуры полупроводников выполнили С. А. Семилетов, Р. М. Имамов, Л. И. Ман, нитридов вольфрама и оксидов тантала — В. И. Хитрова, В. В. Клечковская, ряда других структур — Р. М. Имамов, В. В. Удалова, Р. В. Баранова, А. С. Авилов. Исследования глинистых минералов в течение многих лет проводят Б. Б. Звягин и В. А. Дриц с сотрудниками [9]. В самые последние годы С. А. Семилетов, Р. В. Баранова и др. успешно исследуют структуры гидридов металлов с локализацией атомов водорода.

терес представляет разд. 13.4; в самые последние годы достигнуты разрешения микроскопа, при которых можно получать изображение проекции атомной структуры вдоль выбранного направления. Сопоставление полученных картин с вычисленными с помощью ЭВМ на основе многоволновой динамической теории проводится пока на качественном уровне.

Гл. 17 посвящена проблеме ближнего и дальнего порядка в сплавах. В ней дается сводка результатов, полученных различными авторами и относящихся соответственно к теории ближнего и дальнего порядка и к теории рассеяния, обусловленного ближним порядком. Примерами могут служить упомянутые в этой главе работы Бори и Спаркса и Грэгга, касающиеся размерных эффектов при рассеянии в сплавах с ближним порядком, а также работы Браута и Кляппа и Мосса. Отмечу, что эти результаты, а также ряд других, относящихся к энергии смещения, были ранее получены М. А. Кривоглазом [11] и приведены в известной книге [12]. Данные о связи между фурье-образом энергии смещения и структурой упорядоченной фазы при 0 К впервые были опубликованы в работах А. Г. Хачатуряна [13].

Интересно написана гл. 18, посвященная распространенным дефектам в кристаллах. Она может служить введением в более обстоятельные обзоры и главы в известных монографиях.

В заключение следует отметить общую ценность книги, новизну и оригинальность в трактовке многих проблем физики дифракции.

Перевод книги выполнили А. С. Авилов (гл. 8—11, 14—16)

и Л. И. Ман (гл. 1—7, 12, 13, 17, 18).

З. Г. Пинскер

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борн М., Вольф Э., Основы оптики, «Наука», 1970.
2. Вайнштейн Б. К., Структурная электронография, М., 1956.
3. Хейкер Д. М., Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов, «Машиностроение», Л., 1973.
4. Hauptman H., Acta Cryst., A34, 525 (1978).
5. Hauptman H. et al., Acta Cryst., A34, 216, 224 (1978).
6. Giacovazzo S., Acta Cryst., A33, 933, 944 (1977).
7. Пинскер З. Г., Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах, «Наука», 1974.
8. Пинскер З. Г., Дифракция электронов, Изд-во АН СССР, М., 1949.
9. Звягин Б. Б., Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов, «Наука», 1964.
10. Хириш П. и др., Электронография тонких кристаллов, 1968.
11. Кривоглаз М. А., ЖЭТФ, 32, 1368 (1957); 34, 304 (1958).
12. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А., Теория упорядочивающихся сплавов, Физматгиз, М., 1958.
13. Хачатурян А. Г., ФММ, 13, 493 (1962); ФТТ, 5, 26 (1963).

#### ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Эта книга возникла из записей, которые я сделал в течение последних 10 лет для лекций по физической оптике, физике дифракции и электронной микроскопии, предназначенных студентам старших курсов и аспирантам. Она отражает мой особый интерес к дифракции электронов и дифракции от разупорядоченных и несовершенных кристаллов; в ней используется подход, особенно удобный для рассмотрения именно этих вопросов. Такой метод использует фурье-преобразование с самого начала, а не как обобщение методов рядов Фурье, он не только более удовлетворителен по лежащим в его основе концепциям и теориям, но и позволяет с единых позиций рассматривать все различные разделы физики дифракции, будь то дифракция электронов, рентгеновских лучей или нейтронов.

Поскольку был выбран именно такой метод, вывод общеизвестных понятий дифракции излучения твердыми телами занимает много места и времени. Закон Брэгга появляется лишь в гл. 6 и только как результат построения сферы Эвальда. Это может создать определенные трудности для читателей или студентов, не овладевших общепринятыми методами. Следовательно, книга, вероятно, больше подойдет тем читателям, которые уже знакомы с элементарным курсом дифракции или занимаются физикой дифракции.

Значительная часть книги, относящаяся к дифракции электронов, была создана в сотрудничестве с А. Ф. Муди из Отделения химической физики Организации Британского содружества по научным и промышленным исследованиям (ОБСНПИ); Австралия, который в течение многих лет был моим наставником по вопросам теории дифракции. Выражаю мою искреннюю благодарность ему и всем моим коллегам в ОБСНПИ, Мельбурнском и Аризонском университетах, ценное и дружеское сотрудничество которых сделали возможным появление этой книги и которые позволили мне использовать свои результаты и рисунки. Я хочу также поблагодарить д-ров Като, Боррмана и Бовийена за разрешение привести соответственно фиг. 9.10, 14.4 и 14.5.

ЧАСТЬ I

ФИЗИЧЕСКАЯ  
ОПТИКА

## Дифракция Френеля и Фраунгофера

### 1.1. Введение

При построении обобщенной трактовки дифракции рентгеновских лучей, нейтронов и электронов, включая электронную микроскопию и другие методы получения изображений, основанные на явлении дифракции, мы сталкиваемся с задачей объединить многочисленные теории, созданные для более удобного решения частных задач. Часто оказывается, что подход, «популярный» среди экспериментаторов, совсем не является упрощенным вариантом более строгих методов, используемых теоретиками. Его основа может быть совсем другой, более привлекательной умозрительно, хотя и в меньшей степени поддающейся математической трактовке, или более наглядной, как, например, приближение геометрической оптики в теории изображения.

В данной книге мы хотели бы предоставить экспериментатору более последовательное изложение основных теоретических представлений в этой области, используя доводы, для понимания которых достаточно определенного математического минимума. Как теоретика, так и экспериментатору мы надеемся помочь понять, как данные физических наблюдений, в которых используются различные виды излучения и различные типы образцов, можно связать между собой единой нитью теории так, чтобы идеи и понятия, используемые в одной области, можно было связать с другими областями и перенести на них.

Для большинства исследователей, занимающихся рентгеноструктурным анализом кристаллов, дифракция — это обычная теория дифракции Фраунгофера, обобщенная для трех измерений применительно к идеальному случаю бесконечных периодических объектов со строго определенными направлениями дифрагированных пучков и с решеткой, состоящей из взвешенных<sup>1</sup> точек в обратном пространстве. Основным математическим инструментом — ряды Фурье. Для случаев конечных или несовершенных кристаллов в том же самом приближении одноволнового кинематического рассеяния используется фурье-преобразование, что, конечно, более сложно.

<sup>1</sup> В отношении интенсивности соответствующих отражений с индексами  $h, k, l$ . — *Прим. ред.*

Такой подход далек от теоретической трактовки дифракции рентгеновских лучей Эвальда [126] или Лауэ [281] или даже от более простого интуитивного подхода Дарвина [108]. И тем не менее именно на эти источники следует опираться, обсуждая допущения теории, простоты для использования на практике. Эта же теория дифракции лежит в основе понимания и интерпретации таких важных новых методов, как рентгеновская топография и рентгеновская интерферометрия, и более старых методов, использующих линии Косселя, но упрощения этой теории, созданные для практического использования, развиты в различных направлениях.

Первоначальную теорию дифракции нейтронов создали физики-ядерщики, которые использовали свои профессиональные понятия дифференциальных сечений, а не амплитуды атомного рассеяния. Впоследствии варианты этой теории разработали структурщики, которые внесли в нее понятия, используемые в дифракции рентгеновских лучей, и специалисты по физике твердого тела, описывающие свои эксперименты с помощью волновых векторов  $\mathbf{k}$ , зон Бриллюэна и т.д. Дополнительное усложнение, которое было связано с изучением неупругого рассеяния в процессах, зависящих от времени и включающих фононы и магноны, привело главным образом к развитию этого, заимствованного из физики твердого тела подхода, а не к обобщению методов фурье-преобразований.

Развитие теории дифракции электронов шло параллельно с развитием теории дифракции рентгеновских лучей. При этом там, где было возможно, использовалось приближение простой кинематической теории дифракции Фраунгофера, а динамическая теория Бете [22] (аналог теории Лауэ для рентгеновских лучей) использовалась лишь по мере необходимости. Отличие от дифракции рентгеновских лучей было связано как с большим вкладом эффектов динамического рассеяния, так и с большей сложностью самих динамических эффектов при дифракции электронов. Соответственно возникла потребность создать относительно простые приближения для практических целей; было разработано несколько таких вариантов для экспериментов различных типов.

Дополнительная трудность в случае дифракции электронов возникла в связи с тем, что факторы атомного рассеяния получали на основе теории рассеяния, т.е. теории, относящейся к ядерной и атомной физике, причем использовали и соответствующую терминологию. Следствием такого «происхождения» является то, что исследователи, работающие в газовой электронографии, рассматривают амплитуды атомного рассеяния (в  $\text{\AA}$ ) как функцию переменной  $s = 4\pi\lambda^{-1} \sin\theta$ , а не переменной  $\lambda^{-1} \sin\theta$  (как это принято в дифракции рентгеновских лучей или электронов в твердом теле) или расстояния в обратной решетке  $u = 2\lambda^{-1} \sin\theta$ .

Теория образования изображения в электронном микроскопе естественно следует в своем развитии за теорией обычной микро-

скопии, но при этом она должна сочетаться с теорией рассеяния или дифракции электронов в объекте. Указанные два аспекта электронной микроскопии естественно объединяются концепцией фурье-преобразования, имеющей первостепенное значение в дифракции электронов и рентгеновских лучей в простом кинематическом приближении и послужившей основой для последних достижений теории изображения, впервые предложенной Дюфье [120]<sup>1</sup>.

Тогда то, что основные динамические теории дифракции рентгеновских лучей и электронов развиты в терминах дифференциальных уравнений, а не интегралов, таких, как фурье-преобразование, предполагает дальнейшее развитие необходимой теории в двух направлениях, связанных лишь формально, а на практике сильно различающихся. Однако по крайней мере для дифракции электронов это препятствие удалось преодолеть благодаря развитию динамических теорий дифракции в интегральной форме, где существенную роль играет фурье-преобразование. Следующий важный компонент теории можно найти в трактовке дифракции Френеля, как она дается в элементарных курсах физики.

Учитывая это, начнем наше рассмотрение дифракции с того, что напомним читателю элементы физической оптики и таким образом введем описание дифракции, рассеяния и получения изображения, используя интеграл фурье-преобразования и важный связанный с ним интеграл-свертку.

Возможно, многим исследователям, занятым практической электронной микроскопией и дифракцией, пришлось бы довольно трудно, если бы мы попытались представить полное рассмотрение дифракции по такой схеме. Поэтому в тех случаях, когда это приемлемо, мы будем переводить нашу трактовку на более привычную почву методов дифференциальных уравнений. Однако мы хотели бы заметить, что рассмотрение в подобных случаях следует считать лишь параллелью основному развитию теории, проведенной либо для удобства, либо в связи с принятыми обозначениями.

Чтобы облегчить понимание, мы избегали чересчур строгой аргументации или сложных выкладок до такой степени, что пурист, разумеется, найдет что критиковать в логике изложения. Во многих случаях математические утверждения мы сопроводили словесными формулировками, которые часто менее точны, но могут помочь математически более слабо подготовленному читателю.

Будем считать для начала, что читатель знаком с использованием комплексной экспоненты для представления волновой функции, с использованием рядов Фурье для разложения периодической фун-

<sup>1</sup> Метод фурье-преобразований применительно к дифракции быстрых электронов в кристаллах впервые широко использовал Б. К. Вайнштейн; см. Вайнштейн Б. К., Структурная электронография, Изд-во АН СССР, М., 1956. — Прим. ред.

кции, а также с элементами интегрирования и дифференцирования. Тем, кто не знаком с этими понятиями, мы рекомендуем обратиться к одному из многочисленных учебников по физической оптике, такому, как учебник Дичберна [114] или Стоуна [363]. Превосходное изложение этих вопросов на несколько более высоком уровне дают С. Липсон и Г. Липсон [292]<sup>1</sup>.

## 1.2. Волновые уравнения и волны

### 1.2.1. Волновые функции

Для получения интенсивностей дифрагированных пучков какого-либо излучения воспользуемся удобным и общепринятым понятием волновой функции. Ни для одного из электромагнитных излучений или пучков частиц, которые мы будем рассматривать, наблюдать какое бы то ни было осциллирующее волновое движение невозможно. Волновая функция, т.е. комплексная функция пространственных координат [обозначим ее через  $\psi(\mathbf{r})$ ], — удобный математический прием для получения наблюдаемой величины, интенсивности или переноса энергии, даваемой величиной  $|\psi(\mathbf{r})|^2$ . По аналогии с волнами в воде или в струне можно представить себе волновую функцию с учетом понятий длины волны  $\lambda$ , волнового вектора  $\mathbf{k}$  (который дает направление распространения и имеет величину  $2\pi/\lambda$ ) частоты  $\nu$  или угловой частоты  $\omega$  в радианах на секунду, фазовой скорости волны  $v$  и групповой скорости.

Если излучения рассматривать как частицы, то рентгеновские фотоны, электроны и нейтроны (как показывают эксперименты по столкновению их с другими частицами или, более практически, их получение и регистрация) обладают весьма различными свойствами. Однако если рассматривать только распространение излучений в пространстве и их рассеяние веществом или полями без заметных потерь энергии, то все их можно рассматривать как волны, описываемые волновыми функциями. Эти функции являются решениями дифференциальных уравнений одного типа — волнового уравнения. Следовательно, мы можем иметь дело с относительно простой полуклассической волновой механикой, а не с полной квантовой механикой, необходимой для рассмотрения взаимодействий квантов, включающих изменения энергии. Практические различия в экспериментальных методах и интерпретации измеряемых интенсивностей при различных излучениях, возникают из-за различных значений параметров в волновом уравнении.

<sup>1</sup> См. также [37]. — Прим. ред.



## 1.2.2. Электромагнитные волны

В случае электромагнитных волн волновое уравнение обычно записывается для векторов электрического или магнитного полей  $\mathbf{E}$  или  $\mathbf{H}$ ; например,

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} \equiv \nabla^2 \mathbf{E} = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}, \quad (1.1)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость, или диэлектрическая постоянная, а  $\mu$  — магнитная проницаемость среды. Скорость волн в свободном пространстве составляет  $c = (\varepsilon_0 \mu_0)^{1/2}$ .

Для большинства целей векторная природа амплитуды волны не имеет значения. Например, для простых экспериментов по рассеянию с использованием неполяризованного падающего излучения единственным следствием векторных свойств является умножение рассеянной интенсивности на поляризационный фактор, который зависит только от угла рассеяния. Следовательно, как правило, мы можем упростить рассмотрение, предполагая, что функция амплитуды  $\psi(\mathbf{r})$  — скалярная величина, которая является решением волнового уравнения

$$\nabla^2 \psi = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}. \quad (1.2)$$

За исключением специальных случаев, можно предположить, что  $\mu = 1$ . Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  [а следовательно, показатель преломления  $n = (\varepsilon/\varepsilon_0)^{1/2}$  или скорость  $v = c/n$ ] является функцией положения в пространстве, соответствующего изменению электронной плотности.

Для чисто упругого рассеяния необходимо учитывать только одну частоту  $\omega$ . Как мы увидим ниже, если имеется несколько частот, то интенсивность можно рассчитывать для каждой длины волны отдельно, а затем складывать полученные значения. Следовательно, можно предположить, что волновая функция имеет вид

$$\psi = \psi_0 \exp\{i\omega t\}.$$

Тогда, поскольку  $\partial^2 \psi / \partial t^2 = -\omega^2 \psi$ , волновое уравнение (1.2) примет вид

$$\nabla^2 \psi = -\varepsilon \mu \omega^2 \psi$$

или

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0, \quad (1.3)$$

где  $k$  равно  $(\varepsilon \mu)^{1/2} \omega$  или  $\omega/v$  и называется волновым числом.

Для рентгеновских лучей диэлектрическая проницаемость и показатель преломления очень близки к единице.

## 1.2.3. Волны-частицы

Для электронов или других частиц соответствующее волновое уравнение является уравнением Шредингера, которое можно записать следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + e\varphi(\mathbf{r}) \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (1.4)$$

где  $\psi$  — волновая функция, так что  $|\psi|^2$  представляет вероятность того, что какой-либо электрон будет находиться в единице объема, а  $\varphi(\mathbf{r})$  — электростатический потенциал. Можно предположить, что в нашем случае эта последняя функция будет изменяться достаточно медленно, даже если изменение это вызвано распределением положительных и отрицательных зарядов в атомах и ионах вещества. Если, как и ранее, мы будем принимать во внимание только единственную частоту  $\omega$  и положим  $\hbar\omega = eE$ , где  $eE$  — кинетическая энергия для  $\varphi = 0$ , т.е. энергия в пространстве, свободном от поля, то не зависящее от времени волновое уравнение будет представлено как

$$\nabla^2 \psi + \frac{2me}{\hbar^2} \{E + \varphi(\mathbf{r})\} \psi = 0, \quad (1.5)$$

где член в скобках, умноженный на  $e$ , дает сумму кинетической и потенциальной энергий электрона.

Это выражение имеет точно такой же вид, как и (1.3), если

$$k^2 = (2me/\hbar^2) \{E + \varphi(\mathbf{r})\}.$$

Соответственно показатель преломления для электронов, обладающих кинетической энергией (или энергией падающей волны)  $eE$  в потенциальном поле  $\varphi(\mathbf{r})$ , имеет вид

$$n = \frac{k/\omega}{(k/\omega)_0} = \frac{(E + \varphi(\mathbf{r}))^{1/2}}{E^{1/2}} \approx 1 + \frac{\varphi}{2E}. \quad (1.6)$$

По соглашению знак  $\varphi$  выбирается так, чтобы  $\varphi/2E$  было положительным для электрона в положительном поле, ускоряющем его. Следовательно, показатель преломления вещества для электронов будет слегка больше единицы.

Простое нетривиальное решение волновых уравнений (1.3) или (1.5), которое можно проверить подстановкой, таково:

$$\psi = \psi_0 \exp\{-ik \cdot \mathbf{r}\}; \quad (1.7)$$

оно представляет собой плоскую волну, распространяющуюся в направлении, определяемом вектором  $\mathbf{k}$ , величина которого  $|\mathbf{k}| \equiv$

$\equiv k = 2\pi/\lambda$ . Если добавить зависимость от времени, то это решение запишется как

$$\psi = \psi_0 \exp \{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\}. \quad (1.8)$$

Положительный знак в показателе взят произвольно. Знак минус перед  $i$  тоже справедлив. То есть выбор того, где будет минус: перед  $\omega t$  или перед  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ , зависит от соглашения. Важно лишь следовать своему выбору в дальнейшем. Форма уравнения (1.8) предполагает, что для постоянного  $t$  фаза уменьшается с возрастанием положительного расстояния (в направлении  $\mathbf{k}$ ), а для фиксированного положения фаза увеличивается со временем.

Еще одно важное решение соответствует сферической волне, излучаемой точечным источником, который помещен в начале координат; оно имеет вид

$$\psi = \psi_0 \frac{\exp \{i(\omega t - kr)\}}{r}, \quad (1.9)$$

где  $r = |\mathbf{r}|$ . Поскольку сферическая волна всегда распространяется радиально,  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kr$ . Выражение (1.9) отвечает закону обратной пропорциональности квадрату расстояния, поскольку энергия на единицу площади, пропорциональная  $\psi\psi^*$ , будет изменяться как  $r^{-2}$ .

### 1.3. Суперпозиция и когерентность

#### 1.3.1. Суперпозиция

Мы видели, что волновые функции как для электромагнитных волн, так и для частиц представляют собой решения линейных дифференциальных уравнений подобных уравнению (1.3). Фундаментальным свойством решений таких уравнений является то, что сумма любых двух решений также является решением. Это отвечает утверждению, что если в пространстве сосуществует какое-либо число волн, представленных волновыми функциями  $\psi_n$ , то результирующее возмущение будет представляться волновой функцией  $\psi = \sum_n \psi_n$  (принцип суперпозиции). *Принцип суперпозиции* является основой рассмотрения явлений дифракции.

В общем случае можно считать, что волны исходят от источников, имеющих размеры порядка атомных. Рентгеновские лучи возникают при переходе электронов в атоме с одного энергетического уровня на другой или при соударении падающего электрона с атомом. Далее можно считать, что электроны испускаются областью

высокой электронной плотности, окружающей атом. Однако, согласно принципу неопределенности, источник электрона или фотона не может быть установлен с точностью, большей, чем примерно половина длины волны, так что «точечные» источники должны иметь по меньшей мере такие же размеры.

Для всех целей, которые мы сейчас ставим перед собой, половина длины волны — величина достаточно малая, чтобы ею можно было пренебречь по сравнению со всеми другими размерами в схеме эксперимента, так что излучение можно считать исходящим из одного или нескольких независимо излучающих точечных источников. Следовательно, прежде всего мы должны рассмотреть обычный случай излучения, испускаемого большим числом таких независимых источников.

#### 1.3.2. Независимые точечные источники

Начнем с рассмотрения двух источников, расположенных в точках  $Q_1$  и  $Q_2$ . В некоторой точке наблюдения  $P$  волновая функция будет иметь вид

$$\psi_P = \psi_{1P} + \psi_{2P} = A_1 \exp \{i(\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1)\} + A_2 \exp \{i[(\omega_2 t - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2) + \alpha(t)]\},$$

где фазовый множитель  $\alpha(t)$  введен для учета того, что во времени фаза  $\psi_2$  по отношению к фазе  $\psi_1$  будет изменяться беспорядочно, по мере того как в двух данных точках образуются отдельные независимые кванты излучения. Предполагается, что амплитуды  $A_1, A_2$  — действительные величины. Интенсивность в точке  $P$  в любой данный момент времени будет

$$I(t) = |\psi_{1P} + \psi_{2P}|^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos \{(\omega_1 - \omega_2)t - (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2) - \alpha(t)\}. \quad (1.10)$$

Наблюдаемая интенсивность будет средней во времени от величины  $I(t)$ , поскольку вовлеченные частоты и скорость флуктуаций фазового множителя  $\alpha(t)$  столь высоки, что их нельзя обнаружить; тогда

$$I_{\text{набл}} = \langle I(t) \rangle_t = \langle A_1^2 \rangle_t + \langle A_2^2 \rangle_t + 2 \langle A_1 A_2 \cos \{(\omega_1 - \omega_2)t - (\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2) - \alpha(t)\} \rangle_t. \quad (1.11)$$

Для различных частот последний член будет флуктуировать с частотой  $\omega_1 - \omega_2$ , и, таким образом, в среднем будет равен нулю, даже если  $A_1 = A_2$ ,  $r_1 = r_2$  и  $\alpha(t) = 0$ , т.е. если обе волны идут от одного источника. Если для двух независимых источников частоты одинаковы, фазовый член  $\alpha(t)$  будет изменяться случайным образом, так что член с косинусом с равной вероятностью будет принимать положительные и отрицательные значения и, таким образом, опять-таки в среднем даст нуль. Следовательно,

$$I_{\text{набл}} = \langle A_1^2 \rangle_t + \langle A_2^2 \rangle_t = I_1 + I_2, \quad (1.12)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности в точке наблюдения, полученные для двух отдельных источников.

Из такого довольно грубого нестроого рассмотрения можно заключить, что для любого отдельного источника наблюдаемая интенсивность будет суммой интенсивностей для различных частот; для двух или более независимых источников, имеющих одинаковые или различные частоты, наблюдаемая интенсивность будет суммой интенсивностей, даваемых каждым источником в отдельности.

Следовательно, мы имеем право придерживаться процедуры, обычной при рассмотрении дифракционных задач для идеального случая монохроматического точечного источника, находящегося либо на конечном расстоянии от точки наблюдения, либо на бесконечности (параллельное когерентное освещение), а затем, если это необходимо, обобщить результат, учитывая конечные размеры источника или интервал частот. Источник конечных размеров можно рассматривать как совокупность очень малых независимо излучающих точек. Для каждой из таких точек интенсивность в точке наблюдения рассчитывается с учетом относительной интенсивности источника в этой точке. Затем интенсивности складываются для всех точек источника. Если существует конечный интервал частот, то интенсивность рассчитывается для каждой частоты, а затем проводится суммирование по всем частотам.

В действительности каждое измерение интенсивности зависит от характеристик детектора, включая изменение его чувствительности в зависимости от частоты падающего излучения, а также положения и направления пучка.

Если не все, то большинство детекторов можно считать некогерентными в том смысле, что они нечувствительны к фазовым отношениям падающего излучения. Они регистрируют лишь энергию падающего излучения. Таким образом, чтобы найти истинную измеренную интенсивность, следует по отдельности учесть интенсивности в каждой точке детектора и для каждой длины волны, а затем полученные интенсивности для всех точек детектора и для всех длин волн сложить, приняв во внимание характеристику чувствительности детектора.

## 1.4. Принцип Гюйгенса

### 1.4.1. Формулировка Кирхгофа<sup>1</sup>

Исходная идея Гюйгенса состоит в том, что волны распространяются в пространстве так, что каждая точка исходного волнового фронта служит источником возникновения вторичной волны, а огибающая вторичных волн становится новым волновым фронтом. Эта простая интуитивная картина позволяет «понять» или интерпретировать формулу Кирхгофа, которую с помощью теоремы Грина можно вывести непосредственно из волнового уравнения. Поскольку этот вывод является общепринятым и неоднократно приводился в различных учебниках по физике, мы не станем повторять его здесь.

Итак, можно записать формулу Кирхгофа. Поскольку возмущение, вызванное в точке  $P$  каким-либо волновым полем  $u$ , представляет собой решение волнового уравнения, его определяют путем интегрирования по любой замкнутой поверхности, содержащей точку  $P$ , и тогда

$$u_P = \frac{1}{4\pi} \oint_S \left( \frac{\exp\{-ikr\}}{r} \cdot \text{grad } u - u \cdot \text{grad} \left[ \frac{\exp\{-ikr\}}{r} \right] \right) dS. \quad (1.13)$$

Если применить это выражение к волновому полю  $u$ , вызванному точечным источником единичной интенсивности в точке  $Q$ , получим

$$u_P = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\exp\{-ikr\}}{r} \cdot \frac{\exp\{-ikr_q\}}{r_q} \times \\ \times \left\{ \left( \frac{1}{r} + ik \right) \cos \widehat{nr} - \left( \frac{1}{r_q} + ik \right) \cos \widehat{nr}_q \right\} dS,$$

где  $\widehat{nr}$  и  $\widehat{nr}_q$  — углы между нормалью к поверхности  $\mathbf{n}$  и векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}_q$  к точкам  $P$  и  $Q$ , как на фиг. 1.1; в этом случае, как и обычно, все расстояния принято измерять от поверхности.

Если считать, что все имеющиеся размеры много больше длины волны, то, пренебрегая величинами  $r^{-1}$  и  $r_q^{-1}$  по сравнению с  $k$ , получаем

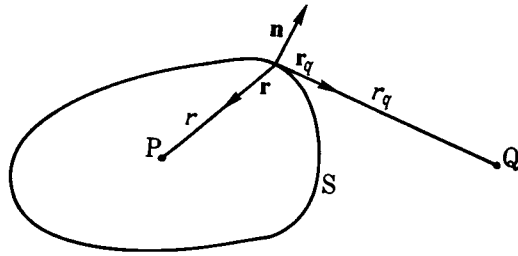
$$u_P = \frac{i}{2\lambda} \oint \frac{\exp\{-ikr_q\}}{r_q} \cdot \frac{\exp\{-ikr\}}{r} \left\{ \cos \widehat{nr} - \cos \widehat{nr}_q \right\} dS. \quad (1.14)$$

С точки зрения принципа Гюйгенса это означает, что вторичные сферические волны  $r^{-1} \exp\{-ikr\} dS$ , испускаемые из каждого элемента поверхности, имеют относительную амплитуду, пропор-

<sup>1</sup> См. [37, стр. 205]. Здесь и далее указаны страницы русского издания. — Прим. ред.

циональную амплитуду волны  $r_q^{-1} \exp\{-ikr_q\}$ , исходящей из точки Q.

В формуле (1.14) сдвиг фазы на  $\pi/2$  представлен множителем  $i$ ,  $\lambda^{-1}$  — масштабный множитель и  $1/2\{\cos \widehat{\mathbf{n}\mathbf{r}} - \cos \widehat{\mathbf{n}\mathbf{r}_q}\}$  — множитель, учитывающий наклон; тем самым обеспечивается условие, что



Фиг. 1.1. Схема, иллюстрирующая вывод Кирхгофа для амплитуды в точке P, возникающей благодаря точечному источнику в точке Q.

волны складываются с максимальной амплитудой в прямом направлении и не идут в обратном направлении. Таким образом, выражение (1.14) можно считать математическим способом записи слегка измененной, более точной формулировки принципа Гюйгенса.

#### 1.4.2. Применение формулы Кирхгофа

Формула Кирхгофа используется не в случае распространения волн в свободном пространстве, как предполагает формула (1.14), а главным образом в случае, когда волновая функция  $\psi(x, y)$  описывает волну, измененную из-за наличия объекта, и когда поверхность интегрирования совпадает с выходной поверхностью объекта. В дальнейшем мы будем пренебрегать сложностями, которые могут возникнуть, в частности, если длины волн сравнимы с характерными размерами структуры объекта, с уверенностью, что эти сложности нас не касаются.

Для простого идеализированного случая плоского двумерного объекта, помещенного между точками P и Q, можно определить функцию прохождения  $q(X, Y)$ , которая умножается на функцию падающей волны с тем, чтобы получить влияние объекта на амплитуду и фазу падающей волны. Тогда для точечного излучателя волна, падающая на объект, есть  $r_q^{-1} \exp\{-ikr_q\}$ , волна, выходящая из объекта,  $q(X, Y)r_q^{-1} \exp\{-ikr_q\}$ , а волновая функция  $\psi(x, y)$  в точке на плоскости наблюдения дается выражением

$$\psi(x, y) = \frac{i}{2\lambda} \iint \frac{\exp\{-ikr_q\}}{r_q} \times q(X, Y) \frac{\exp\{-ikr\}}{r} \{\cos \widehat{\mathbf{Z}\mathbf{r}} + \cos \widehat{\mathbf{Z}\mathbf{r}_q}\} dXdY, \quad (1.15)$$

где  $X, Y, Z$  — координаты, отнесенные к ортогональным осям. Поверхность  $S$  представляет собой плоскость  $X, Y$  плюс некая поверхность, замыкающаяся на бесконечности. Будем считать, что ось  $Z$  является направлением распространения волны.

Уравнения, подобные уравнению (1.15), можно непосредственно применять к случаю упругого взаимодействия быстрых электронов (с энергиями, превышающими 20 кэВ) с веществом, поскольку длины таких электронных волн меньше  $10^{-1} \text{ \AA}$  и, таким образом, значительно меньше размеров атомов. Такие уравнения можно использовать и в случае рассеяния рентгеновских лучей или тепловых нейтронов (длины соответствующих волн порядка  $1 \text{ \AA}$ ) на частицах вещества, которые по своим размерам значительно больше длины волны, т.е. в экспериментах по малоугловому рассеянию. Однако эти уравнения нельзя использовать в случаях рассеяния рентгеновских лучей на электронах или рассеяния нейтронов на ядрах. В таких случаях следует опираться на теорию рассеяния, которая соответствует несколько иным выводам из волнового уравнения электромагнитной теории или из основных постулатов квантовой механики.

### 1.5. Подход с точки зрения теории рассеяния

#### 1.5.1. Интегральная форма волнового уравнения

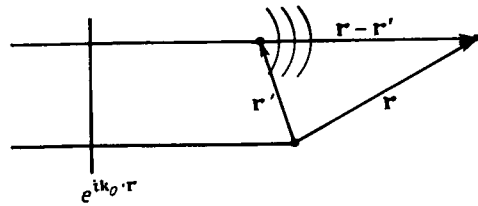
Для простоты будем рассматривать опять-таки лишь скалярную волну, пренебрегая теми сложностями, которые возникают при рассмотрении векторных величин, т.е. будем иметь дело с теорией рассеяния, развитой для рассеяния частиц потенциальным полем (см., например, [398]).

Волновое уравнение (1.5) можно записать следующим образом:

$$[\nabla^2 + k_0^2 + \mu\varphi(\mathbf{r})] \psi = 0, \quad (1.16)$$

где  $k_0$  — волновое число для падающей волны в свободном пространстве, а  $\mu$  — параметр, определяющий силу взаимодействия с потенциальным полем.

В случае теории рассеяния наиболее удобной альтернативой уравнения (16) будет эквивалентное интегральное уравнение, которое можно записать, используя функцию Грина  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Для



Фиг. 1.2. Определение расстояний в задачах рассеяния.

излучения, рассеянного потенциальным полем,  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  представляет собой амплитуду в точке наблюдения  $\mathbf{r}$  (фиг. 1.2), возникшую за счет наличия некоей точки  $\mathbf{r}'$  в поле рассеяния, где рассеивающая способность равна единице; тогда

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \mu \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (1.17)$$

где  $\psi^{(0)}(\mathbf{r})$  — волна, падающая на поле рассеяния, а интеграл представляет собой рассеянное излучение. Соответствующая форма функции Грина имеет вид

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\exp\{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (1.18)$$

Таким образом, уравнение (1.17) можно сравнить с уравнением (1.15), полученным из интеграла Кирхгофа. Его можно интерпретировать как выражение, показывающее, что каждая точка поля рассеяния дает сферическую волну (1.18), а амплитуда этой волны зависит от величины рассеивающего потенциала  $\varphi(\mathbf{r}')$  и от волновой функции  $\psi(\mathbf{r}')$ . Можно было бы получить точный трехмерный эквивалент выражения (1.15), если бы мы могли сказать, что амплитуда рассеянной волны пропорциональна амплитуде падающей волны  $\psi^{(0)}(\mathbf{r})$ . Однако, вообще говоря, это невозможно, поскольку рассеянное излучение само дает вклад в значение волновой функции  $\psi(\mathbf{r})$ . Следовательно, получаем интегральное уравнение, решать которое гораздо труднее.

### 1.5.2. Ряд Борна

Если амплитуда рассеянной волны значительно меньше амплитуды падающей волны, то в первом приближении можно считать, что  $\psi(\mathbf{r})$  под интегралом можно заменить на амплитуду падающей волны  $\psi^{(0)}(\mathbf{r})$ . Это так называемое *первое борновское приближение*. Борновские приближения более высоких порядков находятся с помощью итераций. Таким образом, приближение второго по-

рядка получается при замене под интегралом  $\psi(\mathbf{r})$  на  $\psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi^{(1)}(\mathbf{r})$  и так далее.

Для плоской падающей волны  $\psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \exp\{-ik_0 \cdot \mathbf{r}\}$  первое борновское приближение дает

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi^{(1)}(\mathbf{r}) = \exp\{-ik_0 \cdot \mathbf{r}\} + \frac{\mu}{4\pi} \int \frac{\exp\{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi(\mathbf{r}') \exp\{-ik_0 \cdot \mathbf{r}'\} d\mathbf{r}'. \quad (1.19)$$

При обычных условиях эксперимента можно предположить, что точка наблюдения находится в точке  $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ , где  $\mathbf{R}$  очень велико по сравнению с размерами поля рассеяния. Тогда, записывая  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , получаем асимптотическую форму уравнения

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi^{(1)}(\mathbf{r}) = \exp\{-ik_0 \cdot \mathbf{R}\} + \frac{\mu}{4\pi} \frac{\exp\{-ik_0 R\}}{R} \int \varphi(\mathbf{r}') \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'\} d\mathbf{r}'. \quad (1.20)$$

В этом выражении можно выделить характеристическое рассеяние на потенциальном поле, определяя амплитуду рассеяния  $f(\mathbf{q})$  так, чтобы правая часть уравнения (1.20) имела вид

$$\exp\{-ik_0 \cdot \mathbf{R}\} + R^{-1} \exp\{-ik_0 R\} f(\mathbf{q}).$$

Тогда

$$f(\mathbf{q}) = \frac{\mu}{4\pi} \int \varphi(\mathbf{r}') \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'\} d\mathbf{r}'. \quad (1.21)$$

Это первое борновское приближение для амплитуды рассеяния, которое получается из предположения, что амплитуда падающей волны равна амплитуде преломленной волны, т. е. что амплитуда рассеянной волны является пренебрежимо малой. Рассеянная волна образуется за счет вкладов, получающихся при непосредственном рассеянии падающей волны. Следовательно, это приближение однократного рассеяния.

Рассмотренное первое борновское приближение, как правило, очень удобно и полезно в случае слабо рассеивающих полей или объектов. Для более сильного рассеяния можно рассчитать последующие члены ряда Борна

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi^{(2)}(\mathbf{r}) + \dots,$$

используя рекуррентные соотношения

$$\psi^{(n)}(\mathbf{r}) = \frac{\mu}{4\pi} \int \frac{\exp\{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi(\mathbf{r}') \psi^{(n-1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (1.22)$$

Однако если первого приближения явно недостаточно, то сходимость этого ряда обычно довольно слабая. Добавление члена второго порядка улучшает приближение в довольно ограниченном интервале рассеивающей способности, но иногда оно бывает полезно — для понимания характера необходимых изменений в случае недостаточности первого борновского приближения. Однако с ростом порядка членов быстро растет их сложность, рассчитывать их все труднее и труднее, поэтому от их оценки часто бывает лучше отказаться.

### 1.6. Принцип взаимности

Один особенно интересный аспект практического применения такого математического подхода иллюстрируется формулами, которые мы уже дали. Из выражений, получаемых из формулы Кирхгофа для излучения, исходящего из точки  $Q$  и наблюдаемого в точке  $P$ , видно, что эти выражения симметричны по отношению к точкам  $P$  и  $Q$ . Если бы источник излучения находился в точке  $P$ , а точка наблюдения — в точке  $Q$ , так чтобы векторы  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}_q$  поменялись местами, то результирующая амплитуда осталась бы точно такой же.

Выражение (1.20) для однократного рассеяния и более общий ряд (1.17) связывают плоскую падающую волну, определяемую вектором  $\mathbf{k}_0$ , и выходящую плоскую волну с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в случае, когда источник и точка наблюдения находятся на бесконечности. Если и в этом случае источник и точку наблюдения поменять местами, то никакого изменения результирующей амплитуды не произойдет. Эти наблюдения согласуются с общей теоремой взаимности волновой оптики, предложенной Гельмгольцем [191] в 1886 г. Ее можно сформулировать следующим образом.

Амплитуда возмущения в точке  $P$ , возникшего благодаря излучению из точки  $Q$ , которое прошло через какую-либо систему, претерпев лишь процессы упругого рассеяния, будет такой же, как и амплитуда возмущения, которая наблюдалась бы в точке  $Q$ , если бы точечный источник был помещен в точку  $P$ .

К дифракционным явлениям эту теорему впервые применил Лауэ [282]<sup>1</sup> в 1935 г.; он использовал ее, чтобы упростить теоретическое рассмотрение линий Косселя, возникающих от точечных источников, находящихся внутри кристалла. Позже, в 1968 г., Погани и Тернер [341] показали ее общую применимость и полезность для

<sup>1</sup> Принцип взаимности использовали Лауэ и позже Кайнума для построения теории образования кичуки-электрограмм, которые отвечают упомянутому типу линий Косселя. См. *Laue M. von, Materiewellen und ihre Interferenzen, Akademische Verlag Leipzig, 1948, § 25; Kainuma J., Acta Crystallogr., 8, 247 (1955).* — Прим. ред.

дифракции электронов и электронной микроскопии в условиях динамической дифракции с  $n$  пучками. Они далее показали, что то же самое соотношение применимо и для интенсивностей (но не для амплитуд) в случае, когда имеет место неупругое рассеяние, при условии что энергетическими потерями в процессах неупругого рассеяния можно пренебречь.

В последнее время принцип взаимности используется все чаще и приобретает все большее значение. С несколькими примерами применения принципа взаимности мы встретимся в последующих главах.

### 1.7. Дифракция Френеля

#### 1.7.1. Малоугловое приближение

На основе общей формулы Кирхгофа можно получить простые выражения, соответствующие условиям, типичным для дифракционных явлений определенного класса. Дифракция Френеля относится обычно (хотя и не исключительно) к явлениям, наблюдаемым вблизи двумерного объекта, освещенного плоской падающей волной. Если плоскость объекта перпендикулярна направлению падения, то падающее излучение в уравнении (1.15) можно заменить на  $\psi_0 = 1$ , что представляет собой плоскую волну с единичной амплитудой и фазой, равной нулю в точке  $Z = 0$ . Тогда амплитуда на любой плоскости наблюдения, находящейся на расстоянии  $R$  сзади объекта, будет

$$\psi(x, y) = \frac{i}{2\lambda} \iint q(X, Y) \frac{\exp\{-ikr\}}{r} (1 + \cos \widehat{\mathbf{Zr}}) dXdY, \quad (1.23)$$

где

$$r^2 = (x - X)^2 + (y - Y)^2 + R^2.$$

Если, как мы предполагали ранее, длина волны мала по сравнению с размерами объекта, то углы отклонения пучков будут малыми и можно принять малоугловое приближение, подставляя  $\cos \widehat{\mathbf{Zr}} = 1$ ,  $r = R$  в знаменателе, а в экспоненте

$$r = \{R^2 + (x - X)^2 + (y - Y)^2\}^{1/2} \approx R + \frac{(x - X)^2 + (y - Y)^2}{2R}, \quad (1.24)$$

так что

$$\psi(x, y) = \frac{i \exp\{-ik \cdot \mathbf{R}\}}{R\lambda} \times \iint q(X, Y) \exp\left\{-\frac{ik[(x - X)^2 + (y - Y)^2]}{2R}\right\} dXdY. \quad (1.25)$$

Для специального случая, когда объект имеет функцию прохождения  $q(X)$ , которая изменяется только в одном измерении, как в идеальном случае прямых краев, щелей и т.п., можно провести интегрирование по  $Y$ , которое дает

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{-ik(y-Y)^2}{2R} \right\} dY = \left( \frac{R\lambda}{i} \right)^{1/2},$$

так что

$$\psi(x) = \left( \frac{i}{R\lambda} \right)^{1/2} \exp \{-ik \cdot R\} \int_{-\infty}^{\infty} q(X) \exp \left\{ \frac{-ik(x-X)^2}{2R} \right\} dX. \quad (1.26)$$

### 1.7.2. Интегралы Френеля

Для специальных случаев объектов, либо полностью непрозрачных, либо полностью прозрачных, так что в некоторых частях объекта  $q(X) = 1$ , а в остальных частях  $q(X) = 0$ , этот интеграл сводится к сумме интегралов вида

$$\int_a^b \exp \left\{ \frac{-ik(x-X)^2}{2R} \right\} dX.$$

Эти интегралы можно выразить с помощью интегралов Френеля:

$$C(x) = \int_0^x \cos \left( \frac{1}{2} \pi u^2 \right) du,$$

$$S(x) = \int_0^x \sin \left( \frac{1}{2} \pi u^2 \right) du.$$

Например, рассмотрим одну щель шириной  $a$ , для которой функция прохождения в одном измерении будет

$$q(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } |x| \leq a/2, \\ 0, & \text{если } |x| > a/2. \end{cases}$$

Тогда интеграл в выражении (1.26) будет

$$\int_{-a/2}^{a/2} \exp \left\{ \frac{-ik(x-X)^2}{2R} \right\} dX.$$

Подставляя сюда  $u^2 = 2(x-X)^2/R\lambda$ , получаем

$$\int_A^B \cos \left( \frac{1}{2} \pi u^2 \right) du - i \int_A^B \sin \left( \frac{1}{2} \pi u^2 \right) du,$$

где

$$A^2 = 2 \left( x + \frac{1}{2} a \right)^2 / R\lambda \quad \text{и} \quad B^2 = 2 \left( x - \frac{1}{2} a \right)^2 / R\lambda;$$

а это равно

$$\{C(B) - C(A)\} - i\{S(B) - S(A)\}.$$

Интегралы Френеля можно численно оценить с помощью таблиц этих функций. Амплитуды можно также получить графически с помощью весьма остроумного метода спиралей Корню.

Изложенные методы и их наиболее широко известные применения детально описаны в большинстве учебников по оптике и потому здесь не приводятся. Типичные полосы Френеля, получающиеся при дифракции от прямого края, хорошо известны как для световой, так и для электронной оптики и применяются для дополнительной фокусировки в электронной микроскопии.

### 1.7.3. Периодические объекты — «фурье-изображения»

Функций  $q(X)$ , для которых интеграл в выражении (1.26) можно оценить аналитически, совсем немного, но они включают важный случай периодических функций, который мы рассмотрим здесь более подробно, поскольку он весьма интересен при рассмотрении формирования электронно-микроскопического изображения кристаллов.

Рассмотрим плоский объект с функцией прохождения  $q(X) = \cos(2\pi X/a)$ . На практике создать такой объект было бы трудно, но не невозможно, поскольку требуемый знак минус можно было бы получить, если использовать «полуволновую» пластинку, которая изменяет фазу падающего излучения на  $\pi$ . Тогда интеграл в (1.26) примет вид

$$\psi(x) = \left( \frac{i}{R\lambda} \right)^{1/2} \exp \{-ikR\} \int_{-\infty}^{\infty} \cos \left( \frac{2\pi X}{a} \right) \exp \left\{ \frac{-ik(x-X)^2}{2R} \right\} dX \quad (1.27)$$

или, при подстановке  $X = x - W$ ,

$$\psi(x) = \left(\frac{i}{R\lambda}\right)^{1/2} \exp\{-ikR\} \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \cos\left(\frac{2\pi W}{a}\right) \exp\left\{\frac{-ikW^2}{2R}\right\} dW.$$

Соответствующий член, содержащий синус, является интегралом от нечетной функции и потому равен нулю. Используя табличный интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-a^2x^2\} \cos bxdx = \frac{\pi^{1/2}}{a} \exp\{-b^2/4a^2\}, \quad (1.28)$$

получаем

$$\psi(x) = \exp\{-ikR\} \exp\{i\pi R\lambda/a^2\} \cos(2\pi x/a), \quad (1.29)$$

так что распределение интенсивности в плоскости наблюдения

$$I(x) = \cos^2(2\pi x/a). \quad (1.30)$$

Полученная формула не зависит от  $R$ . Следовательно, на любой плоскости наблюдения и на любом расстоянии от объекта распределение интенсивности будет в точности таким же, как на выходной поверхности объекта. Если получать изображение такого объекта, освещая его плоскопараллельным пучком света, то такое изображение никогда не может оказаться нефокусированным.

Для обычного периодического объекта (для простоты ограничимся случаем функций, симметричных относительно центра) запишем

$$q(X) = \sum_h F_h \cos(2\pi hX/a).$$

Теперь можно использовать результат, полученный в (1.29), для каждого члена, содержащего косинус, что дает

$$\psi(x) = \exp\{-ikR\} \sum_h F_h \exp\{i\pi R\lambda h^2/a^2\} \cos(2\pi hx/a). \quad (1.31)$$

Это выражение опять-таки является периодическим распределением, причем с той же периодичностью, что и у объекта, но с относительными фазами фурье-коэффициентов, меняющимися в зависимости от расстояния  $R$ .

Для особых значений  $R$ , которые даются выражением  $R = 2na^2/\lambda$ , экспонента в (1.31) равна  $2N\pi$ , где  $N = nh^2$  есть целое число. Тогда

$$\psi(x) = \exp\{-ikR\} \sum_h F_h \cos(2\pi hx/a), \quad (1.32)$$

и распределение интенсивности получается в точности таким же, как на выходной поверхности объекта.

Для значений  $R = na^2/\lambda$  при нечетном  $n$  экспонента будет равна  $(2N + 1)\pi$ , так что, поскольку  $h$  нечетно, если  $nh^2$  нечетно, имеем

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \exp\{-ikR\} \sum_h F_h \exp\{-i\pi h\} \cos(2\pi hx/a) = \\ &= \exp\{-ikR\} \sum_h F_h \cos\frac{2\pi h}{a} \left(x \pm \frac{1}{2}a\right). \quad (1.33) \end{aligned}$$

Таким образом, снова получаем в точности такое же распределение интенсивности, как для  $R = 0$ , но смещенное на полпериода.

В случае плоскопараллельного пучка падающего света распределение интенсивности в точности повторяется через интервалы  $R = na^2/\lambda$ . Об этом явлении впервые сообщил Тальбот [368] в 1836 г., а в 1881 г. Рэлей [345] дал его частичное объяснение. Дальнейшее изучение провели Вейзель [393] и Вольфке [397]. Позже это явление вновь «открыли» и подробно изучили Каули и Муди [72—74, 81] в связи с его возможным использованием в дифракции электронов и электронной микроскопии; они назвали эти самоизображения периодического объекта *фурье-изображениями*. Несколько различных аспектов этого явления позже будет рассмотрено в этой книге. Здесь отметим только случай, когда падающее излучение получается от точечного источника, находящегося на конечном расстоянии от периодического объекта, скажем на расстоянии  $R_1$ . Тогда вместо (1.26) следует написать

$$\psi(x) = C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{\frac{-ikX^2}{2R_1}\right\} q(X) \exp\left\{\frac{-ik(x-X)^2}{2R}\right\} dX. \quad (1.34)$$

В этом выражении первая экспоненциальная функция представляет собой сферическую волну, исходящую от точечного источника и падающую на объект, который характеризуется функцией прохождения  $q(X)$ .

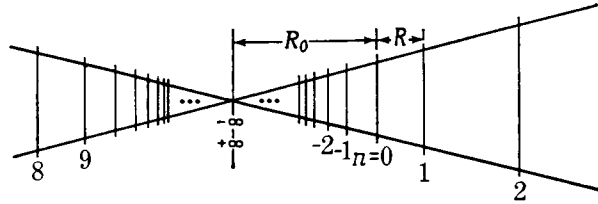
Легко показать, что фурье-изображения будут увеличены в  $(R + R_1)/R_1$  раз и будут наблюдаться на расстояниях  $R_1$ , определяемых соотношением

$$\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} = \frac{\lambda}{na^2}. \quad (1.35)$$

Действительные фурье-изображения получаются на последовательно увеличивающихся интервалах вдоль  $R$  вплоть до максимального положительного значения  $n$ , за которым величина  $\lambda/na^2$  меньше  $1/R_1$ . Затем «возникают» мнимые фурье-изображения



объекта, со стороны источника, которые соответствуют отрицательным значениям  $n$  и значениям от плюс бесконечности до того значения  $n$ , для которого  $R_1 = na^2/\lambda$ , как показано на фиг. 1.3.



Фиг. 1.3. Положения фурье-изображений периодического объекта,  $n = 0$ , освещенного точечным источником.

### 1.8. Дифракция Фраунгофера

Приближение общей формулы Кирхгофа, которое определяет условие дифракции Фраунгофера, состоит в том, что все размеры объекта должны быть много меньше расстояний до источника или точки наблюдения; иначе говоря, в более привычной формулировке, источник и точка наблюдения должны быть на бесконечно большом расстоянии от объекта. Допустим, что плоская падающая волна имеет единичную амплитуду, и запишем

$$\psi(x, y) = \frac{i}{\lambda} \left( \frac{1 + \cos \varphi}{2} \right) \iint q(X, Y) \frac{\exp\{-ikr\}}{r} dXdY. \quad (1.36)$$

Множитель, учитывающий наклон дифрагирующего луча, выносится за знак интеграла, поскольку он заметно не меняется для рассматриваемого малого интервала значений  $X$  и  $Y$ . Этот множитель можно объединить с другими константами и членами с модулем, равным единице, в множитель  $C$ . Этим множителем, как правило, пренебрегают, если рассматривают только относительные, а не абсолютные интенсивности. Расстояние  $r$  сравнимо с расстоянием  $r_0$  от начала координат в объекте до точки наблюдения, как показано на фиг. 1.4.

Далее

$$r = \{R^2 + (x - X)^2 + (y - Y)^2\}^{1/2} \approx \{(R^2 + x^2 + y^2) - 2(xX + yY)\}^{1/2} \approx r_0 - \frac{x}{r_0} X - \frac{y}{r_0} Y.$$

Положив

$$x/r_0 = l = \sin \varphi_x,$$

$$y/r_0 = m = \sin \varphi_y,$$

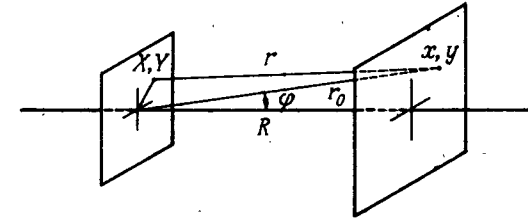
где  $\varphi_x$  и  $\varphi_y$  — компоненты угла рассеяния, получим амплитуду как функцию угловых переменных

$$\psi(l, m) = C \int \int_{-\infty}^{\infty} q(X, Y) \exp\{ik(lX + mY)\} dXdY \quad (1.37)$$

и

$$C = (1 + \cos \varphi) i \frac{\exp\{-ikr_0\}}{2r_0\lambda}.$$

Из этой формулы можно получить все хорошо известные следствия дифракции Фраунгофера на одномерных и двумерных объектах, таких, как щели, апертуры, решетки и т.д. Вместе с тем уже



Фиг. 1.4. Системы координат для рассмотрения дифракции Фраунгофера.

на этом этапе необходимо отметить, что интеграл в (1.37) имеет форму фурье-преобразования. В следующей главе мы рассмотрим свойства фурье-преобразования и получим вид дифракционных картин для некоторых простых объектов, чтобы проиллюстрировать применение этого типа преобразования — основного инструмента почти всей кинематической теории дифракции и значительной части динамической теории.

Здесь же мы покажем лишь эквивалентность выражения (1.37) и выражения (1.20) для амплитуды дифрагированной волны в первом борновском приближении теории рассеяния. Если вывести функцию прохождения  $q(X, Y)$  на основе плоского распределения рассеивающего потенциала  $V(\mathbf{r}')$ , то область интегрирования в (1.20) ограничивается значениями  $\mathbf{r}'$ , лежащими в плоскости  $X, Y$ .

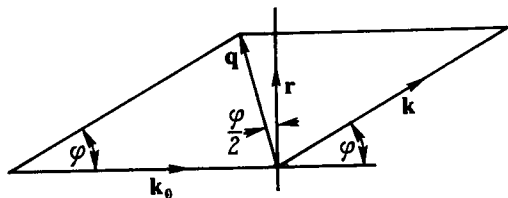
Как видно из фиг. 1.5, величина  $\mathbf{q}$  составляет

$$|\mathbf{q}| = 2k \sin(\varphi/2),$$

так что, например, в направлении  $X$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' = 2kr' \sin(\varphi_x/2) \cos(\varphi_x/2) = kr \sin \varphi_x = klX.$$

Следовательно, интегралы в выражениях (1.20) и (1.37) эквивалентны. Интеграл выражения (1.20) обладает тем преимуществом, что его можно сразу использовать для трехмерных распределений при выполнении необходимых условий для слабого рассеяния. Интеграл выражения (1.37) следует использовать лишь для объектов, которые можно считать двумерными. Он по существу отвечает



Фиг. 1.5. Определение векторов рассеяния.

однократному рассеянию (два последовательных акта рассеяния произойти не могут, поскольку в направлении распространения излучения расстояние практически равно нулю); на величину амплитуды рассеяния не накладывается никаких ограничений. Наличие множителя, учитывающего наклон луча в выражении (1.37), является следствием предположения плоского распределения рассеивающей функции. Такой множитель в выражении (1.20) отсутствует, поскольку подобных ограничений на  $V(\mathbf{r}')$  не накладывается.

Как можно использовать формулу (1.37) для рассеяния на протяженных трехмерных распределениях, мы покажем в следующей главе. Тем самым мы обеспечиваем дополнительный подход к решению задачи динамической теории со многими пучками в случае дифракции на сильно рассеивающих кристаллах.

## ЗАДАЧИ

1. Используя выражение (1.34), покажите, что для точечного источника излучения фурье-изображения периодического объекта будут получаться в положениях, которые задаются уравнением (1.35). Найдите увеличение этих изображений. [Замечание. Используйте табличный интеграл (1.28).]

2. С помощью спирали Корню изобразите с учетом масштаба распределение интенсивности в плоскости наблюдения, находящейся на расстоянии  $5000 \text{ \AA}$  позади непрозрачного прямого края, освещенного параллельным пучком электронов с длиной волны  $0,04 \text{ \AA}$  (и энергией  $87 \text{ кэВ}$ ). (Замечание. Хорошие спирали Корню приведены во многих учебниках, включая книги «Излучение и оп-

тика» Стоуна, «Теоретическая физика» Джуса, «Таблицы функций» Янке и Эмде<sup>1</sup>.

Приведите качественное обоснование изменения полученного распределения интенсивности, если

а) плоскость этой дифракционной картины Френеля получается в электронном микроскопе с разрешением  $10 \text{ \AA}$ ;

б) падающий пучок электронов приходит от конечного источника, стягивающего дугу в  $10^{-3}$  рад с вершиной на прямом крае экрана.

<sup>1</sup> См. также [37, стр. 468] и Г. С. Ландсберг, Оптика, Гостехиздат, 1954, стр. 137. — Прим. ред.

## Фурье-преобразования и свертки

### 2.1. Предварительные понятия

#### 2.1.1. Дельта-функция и непрерывность

В этой главе мы постараемся познакомить читателя с математическим аппаратом, который необходим для понимания значительной части последующего материала. Большинство теорий кинематической дифракции в той или иной мере используют фурье-преобразование. Одним из наиболее важных его свойств является свертка, или интеграл свертки. При получении как фурье-преобразования, так и свертки удобно использовать дельта-функцию, поэтому прежде всего определим эту функцию и рассмотрим ее свойства.

При этом, как и далее, мы не будем стремиться к вполне строгому математическому изложению. Будем считать, что все рассматриваемые функции обладают в математическом смысле достаточно хорошим поведением, чтобы их можно было использовать с определенным физическим смыслом. Дельта-функции, равно как и другие разрывные функции, используем лишь для удобства. Когда мы хотим представить реальные ситуации, в которых разрыва непрерывности быть не может, разрывные математические функции мы используем лишь как «стенографическое» обозначение отвечающих физической реальности непрерывных функций, которые мы аппроксимируем.

Например, дельта-функция Дирака в точке  $x = a$  определяется так:

$$\delta(x - a) = \begin{cases} 0 & \text{для } x \neq a, \\ \infty & \text{для } x = a \end{cases}$$

и

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) dx = 1, \quad (2.1)$$

Дельта-функцию  $\delta(x)$  в точке  $x = 0$  можно рассматривать как предел множества действительных непрерывных функций, подобных функциям Гаусса

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow \infty} \left[ \frac{a}{\pi^{1/2}} \exp\{-a^2 x^2\} \right]. \quad (2.2)$$

При этом вместе с величиной  $a$  максимальное значение функции Гаусса стремится к бесконечности, полуширина ( $1/a$ ) стремится к нулю, в то время как интеграл этой функции всегда равен единице. Отсюда следует, что дельта-функция удобна для описания любой функции, имеющей форму пика с пренебрежимо (в эксперименте) малой полушириной.

Подобным же образом дельта-функция  $c \cdot \delta(x)$  используется для описания резкого пика, интеграл которого равен  $c$ . Для более ясного понимания или доказательства различных соотношений удобно определять дельта-функцию как предел ряда функций. Например,

$$\delta(bx) = \lim_{a \rightarrow \infty} \left[ \frac{a}{\pi^{1/2}} \exp\{-a^2 b^2 x^2\} \right] = b^{-1} \cdot \delta(x).$$

Можно определить дельта-функцию в двух измерениях  $\delta(x, y)$ , которая равна нулю всюду, кроме точки  $x = y = 0$ , и для которой

$$\iint \delta(x, y) dx dy = 1.$$

Подобным же образом можно определить дельта-функцию для любого числа измерений  $\delta(\mathbf{r})$  или  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{a})$ , где  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{a}$  — векторы  $n$ -мерного пространства.

Заметим, что в двух измерениях  $\delta(x)$  является линией, а в трех измерениях — плоскостью.

Более подробно дельта-функции рассматриваются, например, в работах Лайтхилла [287] или Арзака [7]<sup>1</sup>.

Отметим другое важное определение дельта-функции

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{2\pi i x y\} dy, \quad (2.3)$$

которое встретится позже в связи с рассмотрением фурье-преобразований [см. (2.33) — (2.36)].

#### 2.1.2. Свертки

В одном измерении интеграл свертки двух функций  $f(x)$  и  $g(x)$  определяется как

$$C(x) = f(x) * g(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(X) g(x - X) dX. \quad (2.4)$$

<sup>1</sup> См. также А. Н. Тихонов, А. М. Самарский. Уравнения математической физики. «Наука», М., 1972, стр. 267. — Прим. ред.

Путем простой замены переменных находим

$$f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(X) f(x - X) dX = g(x) * f(x). \quad (2.5)$$

Для двух или более измерений можно воспользоваться векторной формой

$$f(\mathbf{r}) * g(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{R}) g(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (2.6)$$

Тожественной операцией является свертка с дельта-функцией Дирака

$$\begin{aligned} f(x) * \delta(x) &= f(x), \\ f(x) * \delta(x - a) &= f(x - a). \end{aligned} \quad (2.7)$$

### 2.1.3. Примеры сверток

Интеграл свертки (2.4) или (2.6) довольно часто встречается в научных работах, относящихся к различным областям, и является основным выражением при интерпретации большинства экспериментальных измерений, а также существенным компонентом многих сложных теоретических разработок, таких, как методы, основанные на использовании функции Грина, в теоретической физике. Для более четкого понимания свойств свертки проанализируем более подробно интеграл (2.4). Его можно получить следующим образом: функцию  $f(X)$  умножим на функцию  $g(X)$ , смещенную в начало координат в точке  $X = x$  и обращенную так, чтобы получить  $g(x - X)$ . Значение произведения  $f(X)$  на  $g(x - X)$  проинтегрируем по  $X$ , результат нанесем на график как функцию  $x$  и получим  $C(x)$ .

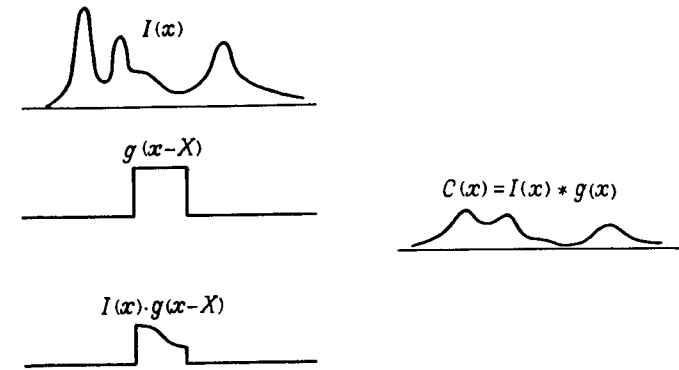
Именно такая процедура имеет место, например, при измерении интенсивности спектральной линии сканированием с помощью детектора, имеющего в качестве входной апертуры щель конечной ширины, как показано на фиг. 2.1. Координата  $X$  может отвечать углу рассеяния света призмой или дифракционной решеткой, а распределение интенсивности  $I(X)$  обнаруживает исследуемые спектральные линии.

Распределение интенсивности в спектре измеряется путем регистрации интенсивности излучения, прошедшего сквозь щель, функция прохождения которой

$$g(X) = \begin{cases} 0 & \text{для } |X| \geq a/2, \\ 1 & \text{для } |X| < a/2, \end{cases}$$

т. е. щель пропускает лишь излучение в интервале  $X$  шириной  $a$  и

отсекает все остальное излучение. Если щель находится на расстоянии  $X = x$ , интенсивность прошедшего излучения как функция  $X$  будет  $I(X)g(x - X)$ . При этом регистрируется полная ин-



Фиг. 2.1. Операция свертки.

Функция интенсивности  $I(X)$ , представляющая спектральную линию, умножается на функцию прохождения щели  $g(x - X)$ , центр которой находится в точке  $X = x$ ; интегрирование произведения этих двух функций дает измеряемую интенсивность  $I_{\text{набл}}(x)$ .

тенсивность прошедшего излучения. Если ее нанести на график как функцию положения щели  $x$ , то получим

$$I_{\text{набл}} = I(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I(X) g(x - X) dX.$$

Очень резкая одиночная спектральная линия даст наблюдаемую единичную интенсивность для интервала значений  $x$ , который равен ширине щели  $a$ :

$$I_{\text{набл}} = \delta(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(X) g(x - X) dX = g(x).$$

Для общего распределения интенсивности  $I(X)$  каждая резкая спектральная линия или каждый участок более широкой спектральной линии будет размываться функцией размывания  $g(X)$ , так что регистрируемая интенсивность  $I_{\text{набл}}$  будет обладать менее резко выраженным пиком или будет иметь разрешение хуже, чем первоначальный спектр.

Подобным же образом размывание изображения, которое возникает из-за несовершенства линз камеры, можно описать с помощью свертки интенсивности идеального совершенного изображения с

некоей функцией  $g(x, y)$ . Для точечного источника света идеальное изображение должно описываться дельта-функцией. С учетом размытия получим

$$I_{\text{набл}} = g(x, y) * \delta(x, y) = g(x, y). \quad (2.8)$$

Для объекта общего типа, состоящего из большого числа независимо испускающих точечных источников, каждый из которых дает идеальное изображение интенсивности  $I_0(x, y)$ , получим

$$I_{\text{набл}} = g(x, y) * I_0(x, y). \quad (2.9)$$

Таким образом, каждая точка исходного распределения интенсивности размывается в диск интенсивности, а перекрытие таких дисков приводит к размытию всего изображения и ухудшению его разрешения. Сказанное определяет функцию размытия как отклик системы на падающее излучение в виде дельта-функции, в данном случае падающее от точечного источника. Это лежит в основе метода функции Грина, который весьма удобен для использования в теории рассеяния и во многих других областях физики, а также для анализа характеристики электронных схем путем измерения их чувствительности к острому пику напряжения или импульсу тока.

Замечательный пример свертки дает принцип Гюйгенса, записанный в виде формул Кирхгофа. Каждая точка фронта волны рассматривается как источник сферической волны, начальная амплитуда которой пропорциональна амплитуде падающей волны. Затем амплитуды вторичных волн складываются и дают амплитуду в плоскости наблюдения. Таким образом, функция амплитуды  $q(x, y)$  на начальном фронте волны рассеивается с помощью функции, которая представляет вторичную сферическую волну от точечного источника на фронте волны.

В явной форме мы записали это как интеграл свертки уравнения (1.25) для дифракции Френеля в малоугловом приближении. Это выражение можно переписать в виде

$$\psi(x, y) = q(x, y) * \left[ \frac{i \exp\{-ikR\}}{R\lambda} \exp\left\{\frac{-ik(x^2 + y^2)}{2R}\right\} \right]. \quad (2.10)$$

Функцию в квадратных скобках можно назвать *функцией распространения*, или волновой функцией точечного источника,  $q(x, y) = \delta(x, y)$ .

Подобным же образом с помощью свертки можно записать результат первого борновского приближения, приведенный в формуле (1.19). Интеграл, который дает единичную амплитуду рассеяния, принимает вид

$$V(\mathbf{r}) \exp\{-ik_0 \cdot \mathbf{r}\} * \frac{\exp\{-ikr\}}{r}. \quad (2.11)$$

В этом выражении первая функция представляет падающую волну, модулированную потенциальным полем  $V(\mathbf{r})$ . Эта функция свертывается с амплитудой, возникающей из-за наличия точечного источника, а именно с амплитудой сферической волны, выходящей из начала координат. Таким образом, уравнение (1.19) или (2.11) попросту показывает, что наблюдаемая амплитуда является суммой амплитуд сферических волн от всех точек рассеивателя, а амплитуда рассеяния от каждой точки пропорциональна произведению амплитуды падающей волны и значения потенциальной функции  $V(\mathbf{r})$  в этой точке.

## 2.2. Фурье-преобразования: общее рассмотрение

### 2.2.1. Определения

Фурье-преобразование одномерной функции  $f(x)$  определяется как

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp\{2\pi i u x\} dx. \quad (2.12)$$

Обратное преобразование  $\mathcal{F}^{-1}$  определяется так, что

$$f(x) = \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}\{f(x)\}] = \int_{-\infty}^{\infty} F(u) \exp\{-2\pi i u x\} du. \quad (2.13)$$

Здесь, как обычно, в экспоненту включен множитель  $2\pi$ . Эта форма обычно используется при описании дифракции; она удобна, поскольку позволяет избежать включения постоянного множителя в выражение (2.12) или (2.13). При других условиях, которые часто используются в физике твердого тела, множитель  $2\pi$  экспоненты опускают. В таких случаях его следует включить в рассмотрение в виде константы; интеграл в любом из выражений (2.12) или (2.13) умножается на  $(2\pi)^{-1}$  или же оба интеграла умножаются на  $(2\pi)^{-1/2}$ .

Для случая двух и более измерений можно использовать векторную форму выражения (2.12)

$$F(\mathbf{u}) = \int f(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

Вектор  $\mathbf{u}$  можно рассматривать как вектор в пространстве Фурье. Для трехмерного случая, например, можно считать, что вектор  $\mathbf{r}$  имеет координаты  $x, y, z$ , а вектор  $\mathbf{u}$  — координаты  $u, v, w$ .

Далее, скалярное произведение векторов имеет вид  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{r} = ux + vy + wz$  и тогда

$$F(u, v, w) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) \exp\{2\pi i(ux + vy + wz)\} dx dy dz, \quad (2.15a)$$

$$f(x, y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(u, v, w) \exp\{-2\pi i(ux + vy + wz)\} dudvdw. \quad (2.15b)$$

В гл. 1 мы уже видели, что амплитуда рассеяния от объекта в приближении дифракции Фраунгофера, полученная из формулы Кирхгофа или выведенная на основании теории рассеяния, описывается интегралом Фурье-преобразования. Например, чтобы получить двумерную форму уравнения (2.15б), в формуле (1.37) следует подставить  $u = l/\lambda$ ,  $v = m/\lambda$ . Таким образом, можно описать амплитуду, получающуюся при дифракции, с помощью распределения в пространстве Фурье, которое, как мы увидим дальше, часто называют *обратным пространством*. Поскольку в дальнейшем такое описание амплитуды будет использоваться чаще всего для вывода соотношений, относящихся к дифракционным эффектам, и для их объяснения, то перейдем теперь к рассмотрению наиболее важных свойств и поведения Фурье-преобразования.

### 2.2.2. Свойства Фурье-преобразований

Если не использовать комплексную экспоненту, то выражение (2.12) можно переписать следующим образом:

$$F(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos(2\pi ux) dx + i \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \sin(2\pi ux) dx. \quad (2.16)$$

Если функция  $f(x)$  — действительная четная функция, так что  $f(-x) = f(x)$ , второй интеграл дает нуль, и имеем

$$F(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos(2\pi ux) dx = 2 \int_0^{\infty} f(x) \cos(2\pi ux) dx, \quad (2.17)$$

$F(u)$  — действительная функция. Если же  $f(x)$  — действительная нечетная функция, т.е.  $f(-x) = -f(x)$ , тогда первый интеграл будет давать нуль, и получаем

$$F(u) = i \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \sin(2\pi ux) dx = 2i \int_0^{\infty} f(x) \sin(2\pi ux) dx. \quad (2.18)$$

Функция  $F(u)$  будет чисто мнимой.

Поскольку любую действительную функцию можно представить как сумму четной и нечетной функций:

$$f(x) = \frac{1}{2} \{f(x) + f(-x)\} + \frac{1}{2} \{f(x) - f(-x)\} = f_e(x) + f_o(x), \quad (2.19)$$

то можно записать

$$F(u) = A(u) + iB(u),$$

где  $A(u)$  и  $B(u)$  — действительные функции, которые задаются выражениями

$$A(u) = 2 \int_0^{\infty} f_e(x) \cos(2\pi ux) dx, \quad (2.20)$$

$$B(u) = 2 \int_0^{\infty} f_o(x) \sin(2\pi ux) dx.$$

Именно эти интегралы, содержащие синусы и косинусы, протабулированы в значительной мере в таблицах интегралов Фурье, приведенных, например, в справочниках Эрдейли [124] и Снеддона [360].

Для любой, действительной или комплексной, функции  $f(x)$  запишем следующие общие соотношения:

Реальное пространство      Пространство Фурье

$$f(x) \quad F(u) \quad (2.21)$$

$$f(-x) \quad F(-u) \quad (2.22)$$

$$f^*(x) \quad F^*(-u) \quad (2.23)$$

$$f(ax) \quad \frac{1}{a} F(u/a) \quad (2.24)$$

$$f(x) + g(x) \quad F(u) + G(u) \quad (2.25)$$

$$f(x-a) \quad \exp\{2\pi iau\} F(u) \quad (2.26)$$

$$\frac{d}{dx} f(x) \quad (-2\pi iu) F(u) \quad (2.27)$$

$$\frac{d^n}{dx^n} f(x) \quad (-2\pi iu)^n F(u) \quad (2.28)$$

Эти соотношения легко доказать, записав соответствующие интегралы. Например, для выражения (2.24)

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(ax) \exp\{2\pi iux\} dx = \\ = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} f(X) \exp 2\pi i \frac{uX}{a} dX = \frac{1}{a} F(u/a).$$

Для (2.26)

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x-a) \exp\{2\pi iux\} dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp\{2\pi i(uX+ua)\} dX = \\ = F(u) \exp\{2\pi iua\}.$$

Для (2.27)

$$\int \frac{d}{dx} f(x) \exp\{2\pi iux\} dx = \\ = \iint \frac{d}{dx} [F(v) \exp\{-2\pi ivx\}] \exp\{2\pi iux\} dx = \\ = \int (-2\pi iv) F(v) \int \exp\{2\pi i(u-v)x\} dv dx = (-2\pi iu) F(u),$$

поскольку

$$\int \exp\{2\pi i(u-v)x\} dx = \delta(u-v).$$

Соотношение (2.28) получается повторением вывода (2.27).

### 2.2.3. Умножение и свертка

Добавим теперь два важных соотношения, представляющих теорему умножения

$$\mathcal{F}[f(x) \cdot g(x)] = F(u) * G(u) \quad (2.29)$$

(фурье-преобразование произведения двух функций является сверткой их фурье-преобразований) и теорему свертки

$$\mathcal{F}[f(x) * g(x)] = F(u) \cdot G(u) \quad (2.30)$$

(фурье-преобразование свертки двух функций является произведением их фурье-преобразований).

Здесь мы следуем обычным обозначениям: функции в реальном пространстве будем писать строчными буквами, а фурье-преобразования — соответствующими прописными буквами.

Эти теоремы опять-таки легко доказать с помощью манипуляций, в общем нестрогих, но для тех функций, с которыми мы будем работать, вполне корректных. Например, для вывода теоремы

свертки (2.30) подставим  $x - X = y$  в левую часть интегральной формы и получим

$$\iint f(X) g(x-X) dX \cdot \exp\{2\pi iux\} dx = \\ = \int f(X) g(y) \exp\{2\pi iu(X+y)\} dXdY = \\ = \int f(X) \exp\{2\pi iuX\} dX \int g(y) \exp\{2\pi iuy\} dy = F(u) \cdot G(u).$$

### 2.2.4. Пространство и время

Кроме связи между пространственными распределениями  $f(\mathbf{r})$  и амплитудами дифракции  $F(\mathbf{u})$ , фурье-преобразование также связывает изменение функции во времени  $f(t)$  с соответствующим распределением частот. Таким образом, можем записать

$$F(v) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp\{2\pi ivt\} dt \quad (2.31)$$

и

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(v) \exp\{-2\pi ivt\} dv. \quad (2.32)$$

В этих формулах мы используем не угловую частоту  $\omega$ , а частоту  $\nu$ . Чтобы аналогия была полной, необходимо условно ввести в рассмотрение отрицательные частоты. Хотя такое введение не общепринято, тем не менее сразу видно, что отрицательная частота соответствует отставанию фазы волны во времени, т.е. соответствует волне, идущей в обратном направлении.

Для функции  $f(\mathbf{r}, t)$ , зависящей как от пространственных координат, так и от времени, фурье-преобразование можно делать относительно любой пространственной координаты или всех пространственных координат, или только времени, или как пространственных, так и временных координат. Поэтому в тех случаях, когда может возникнуть какая-либо неясность, необходимо уточнить переменную или переменные, по которым производится фурье-преобразование, приписывая нижние индексы величине  $\mathcal{F}$ . Например,

$$\mathcal{F}_{x,t}[f(x,y,z,t)] = F(u,y,z,\nu) = \\ = \int \int_{-\infty}^{\infty} f(x,y,z,t) \exp\{2\pi i(ux+\nu t)\} dx dt.$$

### 2.3. Фурье-преобразования и дифракция: примеры

Чтобы ближе познакомить читателя с использованием обычных фурье-преобразований и показать, как они используются при рассмотрении кинематической дифракции, приведем ряд примеров, в которых используются обе рассмотренные функции. При рассмотрении дифракции в большинстве случаев будем исходить из простых одно- или двумерных объектов.

#### 2.3.1. Точечный источник или точечная апертура

Распределение амплитуды при рассеянии от очень малого источника или при прохождении через очень малую апертуру (или щель) в одном измерении можно описать с помощью функции  $\delta(x)$  или, когда это распределение не совпадает с началом координат, с помощью  $\delta(x-a)$ . Фурье-преобразование, используемое для вывода дифракционной картины в приближении Фраунгофера, имеет вид

$$\mathcal{F} \delta(x) = 1, \quad (2.33)$$

$$\mathcal{F} \delta(x-a) = \exp\{2\pi i u a\}.$$

Покажем, что это в самом деле так. Запишем интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) \exp\{2\pi i u x\} dx.$$

Подынтегральное выражение всюду равно нулю, за исключением  $x = a$ . Следовательно, этот интеграл можно записать как

$$\exp\{2\pi i u a\} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) dx = \exp\{2\pi i u a\}.$$

Амплитуда дифракционной картины будет пропорциональна  $F(u) = \mathcal{F} \delta(x-a)$ , где  $u = l/\lambda$ . Наблюдаемая интенсивность будет пропорциональна  $|F(u)|^2 = 1$ . Таким образом, как хорошо известно, дифракционная картина Фраунгофера от точечного источника однородна по интенсивности, если не считать множителя  $1/R^2$  и множителя, учитывающего отклонение пучка (если оно используется), которые здесь опущены.

#### 2.3.2. Плоская волна: преобразование, обратное рассмотренному в разд. 2.3.1.

Фурье-преобразование плоской волны (1.8) относительно только переменной  $t$  дает

$$\mathcal{F}_t \exp\{2\pi i (\nu_1 t - x/\lambda_1)\} = \delta(\nu + \nu_1) \exp\{-2\pi i x/\lambda_1\}, \quad (2.34)$$

т.е. дельта-функцию для частоты и плоскую волну в реальном пространстве. Фурье-преобразование относительно переменной  $x$  дает

$$\mathcal{F}_x \exp\{2\pi i (\nu_1 t - x/\lambda_1)\} = \exp\{2\pi i \nu_1 t\} \delta(u - 1/\lambda_1), \quad (2.35)$$

т.е. синусоидальное изменение во времени и дельта-функцию в обратном пространстве. Преобразование относительно обеих переменных дает

$$\mathcal{F}_{x,t} \exp\{2\pi i (\nu_1 t - x/\lambda_1)\} = \delta(\nu + \nu_1) \cdot \delta(u - 1/\lambda_1), \quad (2.36)$$

что является дельта-функцией как для частоты, так и в обратном пространстве.

Если взять фурье-преобразование всех возможных волн, которые могут существовать в данной среде относительно  $x$  и  $t$ , то получим набор точек, определяющих соотношение между частотой  $\nu$  и  $\lambda^{-1}$  (или между угловой частотой  $\omega$  и  $k$ ), известное под названием дисперсионного соотношения для такого типа волны и определенной среды.

#### 2.3.3. Трансляция объекта

Трансляция объекта описывается выражением

$$\mathcal{F} f(x-a) = \mathcal{F} [f(x) * \delta(x-a)] = F(u) \exp\{2\pi i u a\}; \quad (2.37)$$

здесь использовано соотношение (2.33) и теорема свертки (2.30).

Таким образом, трансляция объекта в реальном пространстве приводит к умножению амплитуды в обратном пространстве на комплексную экспоненту. Распределение интенсивности дифракционной картины Фраунгофера дается величиной  $|F(u)|^2$ , которая не зависит от трансляции.

#### 2.3.4. Функция щели

Функция прохождения для щели шириной  $a$  в непрозрачном экране дается выражением

$$f(x) \equiv q(x) \begin{cases} 0, & \text{если } |x| > a/2, \\ 1, & \text{если } |x| \leq a/2. \end{cases}$$

Фурье-преобразование этого выражения будет иметь вид

$$F(u) = \int_{-a/2}^{a/2} \exp\{2\pi i u x\} dx = \frac{\sin(\pi a u)}{\pi u}. \quad (2.38)$$



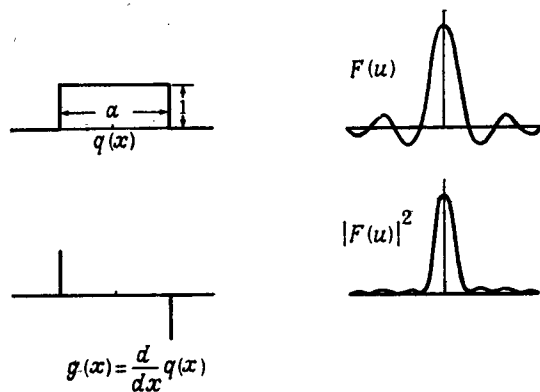
Положив  $u = l/\lambda$ , получим хорошо известное выражение для дифракционной картины

$$F(l) = a \sin\left(\frac{\pi la}{\lambda}\right) / \left(\frac{\pi la}{\lambda}\right) \quad (2.39)$$

с распределением интенсивности вида

$$I(l) = a^2 \sin^2\left(\frac{\pi la}{\lambda}\right) / \left(\frac{\pi la}{\lambda}\right)^2, \quad (2.40)$$

которое обладает максимумом с величиной  $a^2$  в центре для  $l = 0$



Фиг. 2.2. Вывод фурье-преобразования функции щели с помощью рассмотрения ее дифференциала.

и дополнительными максимумами, уменьшающимися с ростом  $|l|$  вплоть до нулевых значений для  $l = n\lambda/a$  при  $n \neq 0$  (фиг. 2.2).

### 2.3.5. Другая форма функции щели

Проиллюстрируем использование выражения (2.27). Заметим при этом, что для функции щели, которая была определена в разд. 2.3.4, справедливо выражение

$$g(x) \equiv \frac{d}{dx} q(x) = \delta\left(x + \frac{1}{2}a\right) - \delta\left(x - \frac{1}{2}a\right),$$

как показано на фиг. 2.2. Тогда

$$G(u) = \exp\{-\pi i a u\} - \exp\{\pi i a u\} = -2i \sin(\pi a u).$$

Но поскольку из (2.27) следует, что

$$G(u) = (-2\pi i u) F(u),$$

получаем, как в выражении (2.38),

$$F(u) = \frac{\sin(\pi a u)}{\pi u}.$$

### 2.3.6. Прямолинейный край

Для прямолинейного края функция прохождения имеет вид

$$f(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } x < 0, \\ 1, & \text{если } x \geq 0. \end{cases}$$

Используя ту же процедуру, что и в разд. 2.3.5, положим

$$g(x) = \frac{d}{dx} f(x) = \delta(x).$$

Тогда

$$G(u) = 1$$

и

$$F(u) = (2\pi i u)^{-1}.$$

Неопределенный постоянный член при интегрировании был опущен. Заметим, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(f(x) - \frac{1}{2}\right) dx = 0.$$

Это выражение предполагает, что недостающий постоянный член равен  $1/2$ . Учет этого члена приводит к правильному результату:

$$F(u) = -\frac{1}{2} \delta(u) + (2\pi i u)^{-1}. \quad (2.41)$$

### 2.3.7. Прямоугольная апертура

В двумерной форме, рассмотренной в разд. 2.3.4, мы определяем функцию прохождения для прямоугольной апертуры как

$$f(x, y) = \begin{cases} 1, & \text{если } |x| < a/2 \text{ и } |y| < b/2, \\ 0 & \text{во всех остальных точках.} \end{cases}$$

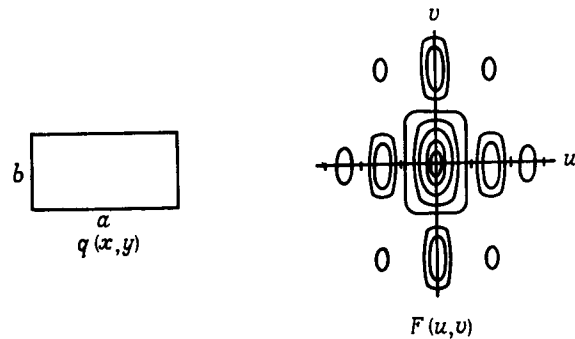
Тогда

$$\begin{aligned} F(u, v) &= \int_{-a/2}^{a/2} \exp\{2\pi i u x\} dx \int_{-b/2}^{b/2} \exp\{2\pi i v y\} dy = \\ &= ab \frac{\sin(\pi a u)}{\pi a u} \frac{\sin(\pi b v)}{\pi b v}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

так что для дифракции на прямоугольной апертуре распределение интенсивности имеет вид

$$I(u, v) = a^2 b^2 \frac{\sin^2(\pi a u)}{(\pi a u)^2} \frac{\sin^2(\pi b v)}{(\pi b v)^2}. \quad (2.43)$$

Максимум интенсивности находится в точке  $u = v = 0$  и имеет величину  $a^2 b^2$ . Интенсивность, равная нулю, получается через интервалы  $a^{-1}$  вдоль направления  $u$ , параллельного оси  $x$ , и через интервалы  $b^{-1}$  вдоль направления  $v$ , как показано на фиг. 2.3.



Фиг. 2.3. Схематическое изображение фурье-преобразования для прямоугольной апертуры; уравнение (2.43).

Таким образом, функция интенсивности спадает, осциллируя в каждом направлении. Размеры распределения в обратном пространстве обратно пропорциональны размерам в реальном пространстве. Интегрирование по всему пику дает, как и следовало ожидать, интегральную интенсивность, равную  $ab$ , т.е. площади апертуры.

### 2.3.8. Круглая апертура

Функция прохождения для круглой апертуры записывается следующим образом:

$$f(x, y) = \begin{cases} 1, & \text{если } (x^2 + y^2)^{1/2} < a/2, \\ 0 & \text{в остальных точках.} \end{cases}$$

Фурье-преобразование лучше всего делать, записывая интеграл Фурье в полярных координатах на плоскости. В результате получаем

$$F(u) = \frac{1}{2} \pi a^2 \frac{J_1(\pi a u)}{\pi a u}, \quad (2.44)$$

где  $u$  — радиальная координата, а  $J_1(x)$  — функция Бесселя первого порядка. Функция  $J_1(x)/x$  по форме подобна выражению  $(\sin x)/x$ , но имеет несколько более широкий центральный максимум, а первый нуль интенсивности лежит не на расстоянии  $a^{-1}$ , а на расстоянии  $1,22 a^{-1}$ .

### 2.3.9. Две очень узкие щели

Для двух щелей, расположенных на расстоянии  $A$  друг от друга, начало координат выбираем на половине расстояния между ними и записываем

$$f(x) = s(x + A/2) + s(x - A/2),$$

где  $s(x)$  — функция прохождения для одной щели шириной  $a$ , как было в разд. 2.3.4. Для очень узких щелей можно принять, что  $a$  стремится к нулю. Но для того, чтобы интенсивность имела конечную величину, будем считать амплитуду падающего излучения пропорциональной  $1/a$ . Тогда  $s(x)$  становится дельта-функцией  $\delta(x)$ . Положим

$$f(x) = \delta(x + A/2) + \delta(x - A/2),$$

тогда

$$F(u) = \exp\{-\pi i A u\} + \exp\{\pi i A u\} = 2 \cos(\pi A u). \quad (2.45)$$

а интенсивность дифракционной картины

$$I(l) = 4 \cos^2(\pi A l / \lambda). \quad (2.46)$$

Таким образом, получаем простые синусоидальные полосы постоянной амплитуды. Сравнение с дифракционной картиной Френеля показывает, что для данного объекта дифракционная картина не зависит от того, в каком приближении берется общий интеграл Кирхгофа (см. задачу 2).

### 2.3.10. Две щели заметной ширины

Для двух щелей шириной  $a$ , находящихся на расстоянии  $A$  друг от друга, можно записать

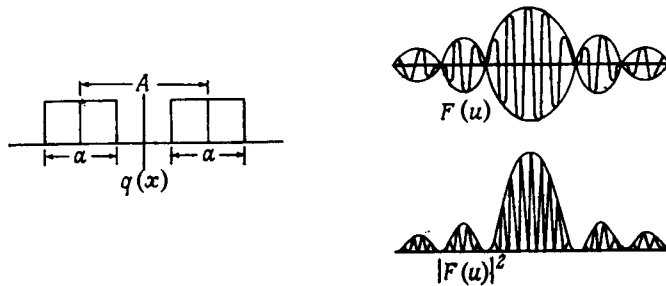
$$f(x) = s(x) * [\delta(x + A/2) + \delta(x - A/2)],$$

где  $s(x)$  — функция прохождения для одной щели, определенная в разд. 2.3.4.

Используя теорему свертки и результаты (2.39) и (2.45), получаем

$$F(u) = 2a \frac{\sin(\pi a u)}{\pi a u} \cos(\pi A u). \quad (2.47)$$

Интенсивность дифракционной картины показана на фиг. 2.4; полосы функции квадрата косинуса с периодом  $1/2A$  модулируются функцией  $(\sin^2 x)/x^2$ , которая обращается в нуль при  $u = a^{-1}$ .



Фиг. 2.4. Схематическое изображение дифракционной картины от двух параллельных щелей; уравнение (2.47).

Это описание эксперимента Юнга по получению интерференционных полос, имеющего, как известно, фундаментальное значение в физической оптике.

### 2.3.11. Конечный цуг волн

Обращение первой формулы в разд. 2.3.9 дает

$$\mathcal{F}\{2 \cos \pi Ax\} = \delta(u + A/2) + \delta(u - A/2).$$

Если волновой цуг, описанный функцией косинуса, ограничим определенной длиной путем умножения на функцию щели шириной  $B$ , то

$$f(x) = 2 \cos(\pi Ax) s_B(x).$$

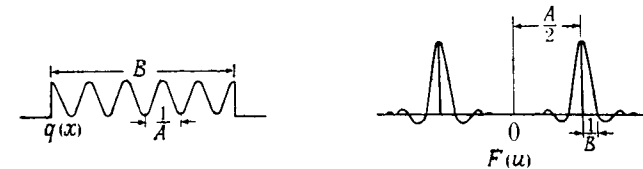
Использование теоремы умножения дает

$$F(u) = \{\delta(u + A/2) + \delta(u - A/2)\} * B \frac{\sin(\pi Bu)}{\pi Bu}. \quad (2.48)$$

Таким образом, распределение амплитуды в обратном пространстве будет описываться суммой двух функций, имеющих форму  $S(u) = \mathcal{F}s_B(x)$  и расположенных на оси  $u$  на расстояниях  $u = \pm A/2$  от начала координат (фиг. 2.5). Если  $B$  намного превышает период цуга  $2/A$ , то оба пика функции  $F(u)$  будут более узкими, чем разделяющее их расстояние, и они не будут заметно перекрываться. Тогда распределение интенсивности  $|F(u)|^2$  будет очень близко к выражению

$$I(u) = B^2 \frac{\sin^2(\pi Bu)}{(\pi Bu)^2} * \{\delta(u + A/2) + \delta(u - A/2)\}.$$

Такое приближение оказывается полезным для многих целей, однако его нельзя использовать в случае, если длина волнового цуга  $B$  лишь в несколько раз превышает длину волны.



Фиг. 2.5. Цуг волн, ограниченный умножением на функцию щели, и его фурье-преобразование; уравнение (2.48).

### 2.3.12. Периодическая последовательность узких щелей

Представим себе бесконечную периодическую последовательность щелей нулевой ширины, расположенных на равных интервалах друг от друга. Тогда

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na).$$

Используя выражение (2.33), получаем фурье-преобразование

$$F(u) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\{2\pi i u n a\}.$$

Такое суммирование фурье-ряда, все коэффициенты которого равны единице, приводит к хорошо известному результату, который можно получить с помощью следующего элементарного вывода.

Поскольку

$$\sum_0^{\infty} x^n = (1 - x)^{-1},$$

то можно записать

$$\begin{aligned} F(u) &= \sum_0^{\infty} [\exp\{2\pi i u a\}]^n + \sum_0^{\infty} [\exp\{-2\pi i u a\}]^n - 1 = \\ &= [1 - \exp\{2\pi i u a\}]^{-1} + [1 - \exp\{-2\pi i u a\}]^{-1} - 1 = 0, \end{aligned}$$

исключая значения

$$F(u) = \infty \text{ для } \exp\{2\pi iua\} = 1,$$

т.е. для  $2\pi iua = 2h\pi$  при целочисленном  $h$ , или для  $u = h/a$ . Тогда

$$F(u) = a^{-1} \sum_h \delta(u - h/a), \quad (2.49)$$

где множитель  $a^{-1}$  определяет правильный вес (интенсивность) дельта-функции.

Это выражение отвечает фурье-преобразованию ряда дельта-функций в обратном пространстве с постоянным периодом  $a^{-1}$ .

### 2.3.13. Произвольная периодическая функция

Для объекта с произвольной периодической функцией прохождения можно записать следующее выражение:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} F_h \exp\{-2\pi i h x/a\}. \quad (2.50)$$

Тогда

$$F(u) = \sum_{-\infty}^{\infty} F_h \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{2\pi i \left(-\frac{hx}{a} + iux\right)\right\} dx.$$

Из выражения (2.7) получаем

$$F(u) = \sum_{-\infty}^{\infty} F_h \delta(u - h/a). \quad (2.51)$$

Следовательно, амплитуда дифрагированного излучения представляется набором дельта-функций, расположенных на оси  $u$  (в обратном пространстве) с интервалом  $a^{-1}$ , причем каждая дельта-функция обладает «весом»  $F_h$ , равным соответствующему фурье-коэффициенту в выражении (2.50). Полученный результат и следующие из него выводы во многих случаях лежат в основе последующего рассмотрения дифракции рентгеновских лучей и электронов на кристаллах.†

### 2.3.14. Дифракционная решетка: тонкие щели

†Простейшая форма дифракционной решетки — это ряд  $N$  параллельных тонких щелей с постоянным периодом. Соответствующую функцию прохождения можно записать следующим образом:

$$f(x) = \sum_{-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \delta(x - na). \quad (2.52)$$

Тогда

$$\begin{aligned} F(u) &= \sum_{-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \exp\{2\pi i u n a\} = \\ &= \exp\{-\pi i u (N-1)a\} \sum_0^{N-1} \exp\{2\pi i u n a\} = \\ &= \exp\{-\pi i u (N-1)a\} \frac{\exp\{2\pi i u N a\} - 1}{\exp\{2\pi i u a\} - 1}, \end{aligned}$$

т.е.

$$F(u) = \frac{\sin(\pi N a u)}{\sin(\pi a u)}. \quad (2.53)$$

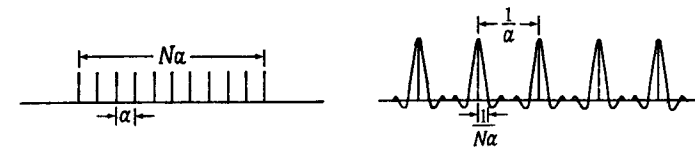
С другой стороны, можно использовать результат (2.49) и записать функцию прохождения в виде

$$f(x) = s(x) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na), \quad (2.54)$$

где  $s(x)$  — функция щели шириной  $Na$ , которая дает прохождение только через  $N$  тонких щелей. Тогда, как в выражении (2.48), можно записать

$$F(u) = \sum_h \delta(u - h/a) * Na \frac{\sin(\pi N a u)}{\pi N a u}. \quad (2.55)$$

Функции (2.53) и (2.55) похожи одна на другую (фиг. 2.6). Для каждой из них характерны резкие пики с мелкими боковыми пульсациями, спадающими как  $(\sin x)/x$ , с постоянным интервалом  $u = a^{-1}$ . Ширина пика, т.е. расстояние от максимума до первого нулевого значения, равна  $1/Na$ .



Фиг. 2.6. Распределение амплитуды для дифракции от большого числа параллельных щелей в соответствии с уравнениями (2.53) и (2.55).

Из формы выражений (2.53) и (2.55) их идентичность не очевидна, однако, поскольку функции в реальном пространстве (2.52) и (2.54) идентичны, то же можно сказать об их фурье-преобразованиях.

### 2.3.15. Дифракционная решетка: общее рассмотрение

Отдельные штрихи дифракционных решеток, используемых в экспериментах на прохождении, — это обычно щели конечной ширины, штрихи на стекле или на репликах из пластмассы с штрихованной поверхности металла и т.п. Функция прохождения решетки в целом будет описываться сверткой функции прохождения одного-единственного штриха  $g(x)$  с набором  $N$  дельта-функций, (2.52) или (2.54):

$$f(x) = \sum_{-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \delta(x - na) * g(x), \quad (2.56)$$

так что

$$F(u) = G(u) \frac{\sin(\pi N a u)}{\sin(\pi a u)}, \quad (2.57)$$

или

$$F(u) = G(u) \left[ \sum_h \delta\left(u - \frac{h}{a}\right) * Na \frac{\sin(\pi N a u)}{\pi N a u} \right]. \quad (2.58)$$

Таким образом, высота каждого дифракционного максимума пропорциональна значению фурье-преобразования функции  $g(x)$  при соответствующем значении  $u$ .

Другими словами, дифракционную решетку можно описать, обрывая периодическую функцию прохождения, т.е. умножая ее на функцию щели  $s(x)$  шириной  $Na$ . Этот метод отличается от метода, использованного при получении выражения (2.56), поскольку в данном случае для «обрыва» непрерывной функции мы ввели  $s(x)$ . Соответственно и амплитуда дифрагированного излучения, записанная на основе выражения (2.51) как

$$F(u) = \sum_h F_h \delta\left(u - \frac{h}{a}\right) * Na \frac{\sin(\pi N a u)}{\pi N a u}, \quad (2.59)$$

не совпадает в точности с выражениями (2.57) и (2.58).

### 2.3.16. Функция Гаусса

На практике функция Гаусса редко встречается как функция прохождения объекта, но ввиду ее свойств в отношении фурье-преобразования и свертки данную функцию весьма часто исполь-

зуют как приближение для «смягчения» разрывности или же для достижения нужной сходимости аналитической функции.

Полагая

$$f(x) = \exp\{-a^2 x^2\} \quad (2.60)$$

и используя табличный интеграл (1.28), получаем выражение

$$F(u) = \frac{\pi^{1/2}}{a} \exp\left\{-\frac{\pi^2 u^2}{a^2}\right\}. \quad (2.61)$$

Следовательно, если  $f(x)$  — гауссиан с полушириной  $a^{-1}$ , то и его фурье-преобразование будет гауссианом, но с полушириной  $a/\pi$ .

Заметим также, что если

$$f(x) = \exp(-a^2 x^2) * \exp(-b^2 x^2),$$

$$F(u) = \frac{\pi}{ab} \exp\left\{-\pi^2 u^2 \left(\frac{a^2 + b^2}{a^2 b^2}\right)\right\},$$

то, используя обратное преобразование Фурье, получаем

$$f(x) = \left(\frac{\pi}{a^2 + b^2}\right)^{1/2} \exp\left\{-\left(\frac{a^2 b^2}{a^2 + b^2}\right) x^2\right\}, \quad (2.62)$$

т.е. свертка двух гауссианов также является гауссианом.

### 2.3.17. Ряд круглых отверстий

При переходе к двум измерениям изложенные выше результаты можно использовать для расчета дифракционных картин, полученных на многих простых двумерных распределениях. Однако при использовании дельта-функций и свертки важно четко различать дельта-функции и свертки для одного и для двух измерений.

В качестве примера рассмотрим ряд круглых отверстий, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга в непрозрачном экране. В этом случае функция прохождения имеет вид

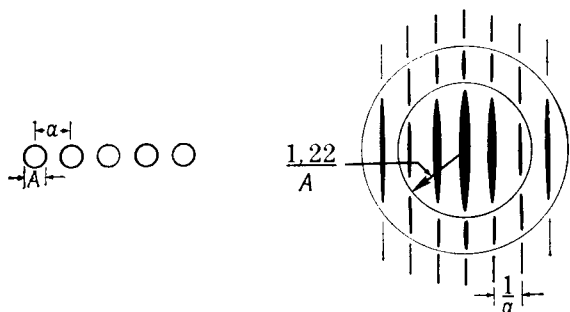
$$f(x, y) = \sum_n \delta(x - na, y) * O(x, y), \quad (2.63)$$

где через  $\delta(x - na, y)$  обозначена дельта-функция в точках  $x = na, y = 0$ ;  $O(x, y)$  — функция прохождения для круглой апертуры в соответствии с определением, данным выше в разд. 2.3.8 (см. также фиг. 2.7).

Фурье-преобразование относительно  $x$  набора дельта-функций таково:

$$\sum_h \delta(u - h/a),$$

а фурье-преобразование относительно  $y$  составляет единицу. Следовательно, фурье-преобразование относительно  $x$  и  $y$  представляет собой набор прямых линий, параллельных оси  $v$  и расположенных на оси  $u$  на расстояниях  $a^{-1}$  друг от друга. Такое распре-



Фиг. 2.7. Дифракционная картина от ряда равноудаленных круглых отверстий в непрозрачном экране.  
Линии усилены в соответствии с их интенсивностью.

деление модулируется в результате умножения на фурье-преобразование функции  $O(x, y)$

$$\frac{1}{2} \pi A^2 \frac{J_1(\pi AU)}{\pi AU},$$

где  $A$  — диаметр отверстий, а  $U = (u^2 + v^2)^{1/2}$ .

Это дает нам набор линий различной интенсивности, как показано на фиг. 2.7, где ширина линии указывает ее относительную интенсивность.

Рассмотренный результат имеет прямое отношение к радиоастрономии. Обычный радиоинтерферометр для детектирования радиоизлучения от далеких радиозвезд состоит из ряда равноудаленных параболических антенн «тарелок», каждая из которых суммирует амплитуды падающего излучения по всей своей круглой апертуре. Применяя теорему взаимности, можно видеть, что суммарная амплитуда, получающаяся в результате когерентного сложения амплитуд, полученных от всех тарелок, будет в точности совпадать с амплитудой, которая наблюдалась бы на отдаленной радиозвезде, если на тарелки «сзади» направить плоскопараллельный пучок. Таким образом, распределение амплитуды, измеряемой ин-

терферометром при движении радиозвезды по небу будет соответствовать следу от траектории радиозвезды на дифракционной картине фиг. 2.7.

### 2.3.18. Дополнительные объекты — теорема Бабине

Рассмотрим два объекта, функции прохождения которых являются дополнительными, так что

$$q_1(x, y) + q_2(x, y) = 1. \quad (2.64)$$

Если иметь в виду непрозрачные и прозрачные объекты, это означает, что непрозрачные области первого объекта прозрачны для второго объекта, и наоборот.

Далее, для второго объекта

$$q_2(x, y) = 1 - q_1(x, y).$$

Тогда на дифракционной картине амплитуда

$$Q_2(u, v) = \delta(u, v) - Q_1(u, v),$$

так что интенсивности дифракции пропорциональны величине  $|Q_2(u, v)|^2$ , равной  $|Q_1(u, v)|^2$  везде, кроме начала координат.

В первоначальной формулировке, известной как *принцип*, или *теорема Бабине*, это исключение начала координат было пропущено.

### 2.3.19. Полные интенсивности: теорема Парсевалья

Применительно к дифракционным экспериментам закон сохранения энергии подразумевает, что полная интенсивность<sup>1</sup>, отвечающая дифракционной картине, и полная интенсивность на выходной поверхности объекта равны между собой, т.е.

$$\iint_{-\infty}^{\infty} |q(x, y)|^2 dx dy = \iint_{-\infty}^{\infty} |Q(u, v)|^2 du dv. \quad (2.65)$$

Это частный случай общего соотношения теории фурье-преобразований

$$\int |f(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int |F(\mathbf{u})|^2 d\mathbf{u}, \quad (2.66)$$

которое в свою очередь представляет собой частный случай более общей *теоремы Парсевалья*, связывающей любые две функции  $f(\mathbf{r})$  и  $g(\mathbf{r})$ :

<sup>1</sup> В специальной литературе общепринятым является термин «интегральная интенсивность». — Прим. ред.

$$\int f(\mathbf{r}) g^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int F(\mathbf{u}) G^*(\mathbf{u}) d\mathbf{u}. \quad (2.67)$$

Из этой теоремы следует

$$\int f(\mathbf{R}) f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{R} = \int |F(\mathbf{u})|^2 \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{u}, \quad (2.68)$$

что является частным случаем теоремы, обратной теореме умножения (2.29)

$$\mathcal{F}[F(\mathbf{u}) F^*(\mathbf{u})] = f(\mathbf{r}) * f(-\mathbf{r}). \quad (2.69)$$

Такая свертка функции с самой собой в обращенной форме является функцией самокорреляции, которая весьма часто используется в различных областях науки и, как мы увидим ниже, приобрела особое значение для теории дифракции под названием обобщенной функции Паттерсона.

### ЗАДАЧИ

1. Напишите формулу для функции рассеяния и начертите схему дифракционной картины, если падающая плоская волна рассеивается

- 1) рядом  $N$  круглых отверстий, расположенных на равных расстояниях друг от друга, в непрозрачном экране;
- 2) таким же рядом непрозрачных круглых дисков;
- 3) таким же рядом чередующихся круглых и квадратных отверстий в непрозрачном экране;
- 4) рядом круглых отверстий в непрозрачном экране, когда каждое второе отверстие покрыто полуволновой пластинкой, изменяющей фазу на  $\pi$ ;
- 5) двумя параллельными рядами круглых отверстий.

2. Какова дифракционная картина Френеля от пары очень тонких параллельных щелей? Сравните ее с соответствующей дифракционной картиной Фраунгофера.

3. Радиointерферометр состоит из двух пересекающихся под прямым углом рядов равноудаленных круглых тарелок (параболических антенн), так что образуется прямой крест с равными перекладинами. Если сигналы от всех тарелок складываются в фазе, то как будет изменяться чувствительность интерферометра в зависимости от положения радиостанции на небе? Как нужно менять электронные сигналы, чтобы интерферометр был «направлен» на получение максимального излучения в определенном направлении?

4. Сравните чувствительность радиointерферометра, описанного в задаче 3, с чувствительностью радиointерферометра, состоящего из полного двумерного квадратного набора  $N \times N$  параболических антенн.

5. В эксперименте Юнга по получению полос две тонкие параллельные щели, находящиеся на расстоянии  $a$  друг от друга, освещаются монохроматическим светом от удаленной параллельной щели шириной  $d$ , которую можно рассматривать как некогерентный источник, так что интенсивности, получающиеся от каждой точки источника, складываются в плоскости наблюдения. Определите видимость интерференционных полос [определяемую через  $(I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min})$ ] как функцию  $a$  и  $d$ . Рассматривая видимость полос как меру степени когерентности освещения двух щелей, проверьте теорему Цернике — ван Циттарта<sup>1</sup>, согласно которой степень когерентности задается фурье-преобразованием распределения интенсивности источника.

<sup>1</sup> См. [37, стр. 551]. Там же теорема названа теоремой ван Циттарта — Цернике в соответствии с публикациями авторов ван Циттарта (1934 г.) и Цернике (1938 г.). — Прим. ред.

## Образование изображения и дифракция

### 3.1. Волновая теория образования изображения

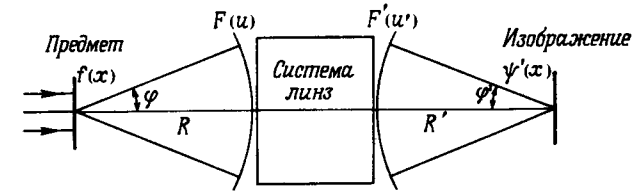
#### 3.1.1. Когерентная волновая оптика

Хотя, как увидим в дальнейшем, линзы можно использовать для получения и дифракционных картин, и изображений, основное внимание при развитии теории линз было направлено на образование изображений. Мы ознакомимся кратко с развитием этой теории, однако отдадим предпочтение методу, который позволяет одинаково легко рассматривать как дифракционные картины, так и изображения и подчеркивает соотношения между ними. Этот метод имеет важное практическое значение, особенно в электронной микроскопии.

Образование изображения в течение многих лет рассматривалось в рамках приближений и с точки зрения геометрической оптики. Волновая природа света принималась во внимание только для уточнения в случаях, когда на разрешение влияли дифракционные эффекты, связанные с конечным размером апертуры. На волновой основе теорию получения изображения полностью сформулировал Дюфье [120], а затем ее последовательно развивали многие авторы, в том числе Гопкинс [205, 206], Феллгетт и Линфут [133] и Линфут [289]. Общие черты развития теории на волновой основе описаны Борном и Вольфом [37]. Такой подход целиком основан на фурье-преобразовании. Мы рассмотрим прежде всего графический аспект этой теории, а затем остановимся на ее более формальном и последовательном виде.

Рассмотрим сначала систему, представленную на фиг. 3.1. Падающее излучение, проходя через малый объект или малую часть объекта, дает распределение амплитуды, которое в пределах ограниченной области в одном измерении дается функцией  $f(x)$ . Тогда благодаря дифракции Фраунгофера возникает распределение  $F(u)$  на некоторой сферической поверхности преломления при входе в систему линз. Координата  $u$ , измеренная вдоль этой сферической поверхности, равна  $\varphi/\lambda$ , где  $\varphi$  — угол рассеяния, или  $s/R$ , где  $s$  — расстояние, измеряемое на сфере.

Функция линзы состоит в том, чтобы преобразовать распределение  $F(u)$  в распределение  $F'(u')$  на некоторой сферической по-



Фиг. 3.1. Схема, показывающая процесс получения изображения в оптической системе.

Распределение комплексной амплитуды на опорной сферической поверхности  $F(u)$  в пространстве предметов свертывается в распределение амплитуды на опорной сферической поверхности  $F'(u')$  в пространстве изображений.

верхности преломления, центр которой находится на участке изображения  $\psi'(x)$ , соответствующем  $f(x)$ . Следуя общепринятым обозначениям, величины, относящиеся к пространству изображения, будем помечать штрихом. Если бы переход от  $F$  к  $F'$  был идеальным, так что функция ограничения апертурой не вносила бы возмущения, было бы справедливо равенство  $F'(s) = F(s)$ . Из геометрии картины следует

$$s = uR = u'R',$$

так что в этом случае

$$F'(u) = F(u'R'/R). \quad (3.1)$$

Распределением  $F(u)$  будет  $\mathcal{F}f(x)$ . Учитывая симметрию, положим  $F'(u') = \mathcal{F}\psi'(x)$ . Переход от  $F'$  к  $\psi'$ , казалось бы, можно считать обратным преобразованием, но поскольку направление распространения от  $\psi'$  к  $F'$  противоположно аналогичному направлению в пространстве предмета, знак в экспоненте меняется, т.е. знак в экспоненте преобразования от  $F'$  к  $\psi'$  положительный, а значит, это прямое преобразование Фурье.

Следовательно,

$$\begin{aligned} \psi'(x) &= \mathcal{F}F(R'u'/R) = \\ &= \iint f(X) \exp\{2\pi i(u'R'/R)X\} dX \exp\{2\pi iu'x\} du' = \\ &= \int f(X) \delta(X + Rx/R') dX = f(-Rx/R'), \quad \text{【(3.2)} \end{aligned}$$

т.е. изображение является воспроизведением функции  $f(x)$ , обращенной и умноженной на  $R'/R$ .

Конечно, на практике переход от  $F(u)$  к  $F'(u')$  оказывается неидеальным. Всегда существует ограничение, накладываемое конечным размером апертуры. Кроме того, aberrации линзы приводят



к изменениям фазы, которая меняется как функция  $u'$ . В классическом виде это изменение фазы описывается степенным рядом по  $u'$  или в двух измерениях степенным рядом по  $\rho$  [пропорциональному  $(u^2 + v^2)^{1/2}$ ] и по полярному углу  $\varphi$ . Таким путем получают обычные коэффициенты абберации, причем для нас наиболее важен коэффициент сферической абберации третьего порядка, который получается из коэффициента при члене  $\rho^4$ .

В волновой теории изменения амплитуды и фазы, возникающие из-за ограничений, связанных с линзой, представляют функцией оптического переноса  $T(u')$ , характерной для данной линзы. Тогда

$$F'(u') = F(R'u'/R)T(u'). \quad (3.3)$$

Изменение изображения соответственно представляют функцией

$$\psi'(x) = f(-Rx/R') * t(x). \quad (3.4)$$

В простейшем случае для двух измерений при ограничениях, накладываемых круглой апертурой, получаем, как в (2.44),

$$T(u', v') = \begin{cases} 1, & \text{если } (u'^2 + v'^2)^{1/2} < u_0/2, \\ 0 & \text{во всех остальных точках,} \end{cases}$$

так что

$$t(x, y) \equiv t(r) = J_1(\pi u_0 r) / u_0 r,$$

а распределение интенсивности изображения

$$I'(x, y) = \psi\psi^* = \left| f\left(-\frac{Rx}{R'}, -\frac{Ry}{R'}\right) * \frac{J_1(\pi u_0 r)}{\pi r} \right|^2, \quad (3.5)$$

что указывает на ухудшение разрешения из-за размытия максимумов распределения амплитуды.

Когда в дополнение к ограничениям, накладываемым апертурой, заметное влияние оказывают абберации линзы, в функцию оптического переноса включают член, связанный с изменением фазы, так что выражение (3.3) можно записать в виде

$$F'(u') = F(R'u'/R)T_a(u') \exp\{i\Phi(u')\},$$

где  $T_a(u')$  — функция апертуры, а  $\Phi(u)$  представляет собой изменение фазы, которое можно разложить в степенной ряд по  $\rho$  и  $\varphi$ , чтобы ввести в рассмотрение коэффициенты аббераций. Тогда наблюдаемая интенсивность дается выражением

$$I'(x, y) = \left| f\left(\frac{Rx}{R'}, -\frac{Ry}{R'}\right) * \frac{J_1(\pi u_0 r)}{\pi r} * \mathcal{F}[\exp\{i\Phi(u)\}] \right|^2.$$

Здесь эффект, вносимый сверткой, становится очевидным не сразу.

Его можно подробно рассчитать для частных случаев, но составить себе наглядное представление о нем трудно. Влияние свертки мы обсудим позже с точки зрения теории Аббе.

### 3.1.2. Получение изображения с помощью некогерентных волн

Такое же рассмотрение применимо и при получении изображения с помощью некогерентных волн, т.е. при получении изображения светящегося объекта или объекта, который освещается падающим некогерентным светом или рассеивает падающий свет некогерентно. В этих случаях рассматривают изображение каждой точки объекта отдельно, а затем складывают результирующие интенсивности.

С учетом (3.4) распределение амплитуды для точечного источника на оси линзы обозначим через  $t(x)$ , а распределение интенсивности — через  $|t(x)|^2$ . Тогда интенсивность изображения будет иметь вид

$$I'(x, y) = I\left(-\frac{Rx}{R'}, -\frac{Ry}{R'}\right) * |t(x)|^2. \quad (3.6)$$

Функцию размытия  $|t(x)|^2$  можно назвать функцией переноса оптического контраста, которая является характеристикой данной линзы:

$$O(u') = T(u') * T^*(-u'). \quad (3.7)$$

В простом случае круглой апертуры интенсивность изображения свертывают с функцией размытия

$$|t(x, y)|^2 = \frac{J_1^2(\pi u_0 r)}{(\pi r)^2}.$$

Теперь для разрешения двух соседних точечных источников применим критерий Рэлея, состоящий в том, что изображения этих источников будут разрешаться, если максимум изображения одной точки попадет в минимум изображения другой, т.е. при  $r = 1,22/u_0$ , то получим минимальное разрешимое расстояние для линзы

$$\Delta x = \frac{1,22\lambda}{2\varphi_0} = \frac{1,22\lambda}{\alpha}, \quad (3.8)$$

где  $\alpha$  — угловой размер линзы для средней точки объекта. Для удобства рассмотрения мы перенесли размеры обратно в пространство предметов.

Более формальное описание процесса формирования изображения устраняет необходимость в картине переноса от одной опорной

поверхности (линзы) к другой, как предполагалось на фиг. 3.1. Функция размытия,  $t(x, y)$  для амплитуд при получении изображения с помощью когерентных волн или  $|t(x, y)|^2$  для некогерентного случая, определяется как отклик объекта на точечный источник. Фурье-преобразование  $T(u, v)$ , или  $O(u, v) = T(u, v) * * T^*(-u, -v)$ , является соответствующей функцией переноса, характерной для данной линзы. Функцию переноса можно вывести независимо от любой теории aberrаций, изучая распределение интенсивности изображения для отдельных пробных объектов; например, контраст изображений объектов с функцией прохождения  $1 + \cos(2\pi ax)$  дает амплитуды и фазы переноса для частных значений «пространственной частоты»  $a$ . Из функции переноса с помощью фурье-преобразования можно вывести функцию размытия.

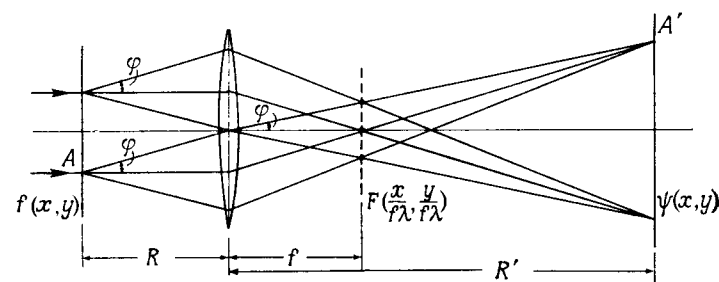
### 3.2. Теория Аббе

Для наших целей формальное использование фурье-преобразований в теории формирования изображения в той форме, которая рассматривалась выше, представляет лишь ограниченный интерес, поскольку нам важно знать конкретное выражение фурье-преобразования как в виде дифракционной картины, так и в виде изображения. Следовательно, нужно обратиться к теории получения изображения, вытекающей из идей Аббе. Хотя это существенно волновая теория, все же ее весьма удобно проиллюстрировать геометрической картиной (фиг. 3.2).

Плоская световая волна падает на объект с функцией прохождения  $f(x, y)$ ; изображение этого объекта получается с помощью линзы с фокусным расстоянием  $f$ . Свет, рассеянный точкой  $A$  объекта, фокусируется в точке  $A'$  плоскости изображения. Из геометрии картины следует, что изображение перевернуто и увеличено в  $R'/R$  раз, так что оно описывается следующей функцией:

$$\psi(x, y) = f\left(-\frac{Rx}{R'}, -\frac{Ry}{R'}\right).$$

Кроме того, можно заметить, что весь рассеянный в пределах угла  $\varphi$  свет собирается в фокус в одной точке задней фокальной плоскости. Это эквивалентно интерференции в бесконечно удаленной точке. Следовательно, распределение амплитуды на задней фокальной плоскости соответствует дифракционной картине Фраунгофера, которая дается функцией фурье-преобразования  $F(u, v)$ . В этом случае  $u = (\sin \varphi_x)/\lambda$ , и если  $\varphi$  не слишком велико, то можно написать  $u = x/f\lambda$ ,  $v = y/f\lambda$ . Таким образом, процесс получения изображения можно описать с помощью двух фурье-преобразований: излучение, рассеянное объектом, интерферирует на задней фокальной плоскости и дает дифракционную картину Фраунгофера, которая



Фиг. 3.2. Схема, показывающая применимость описания процесса получения изображения в волновой оптике к теории Аббе.

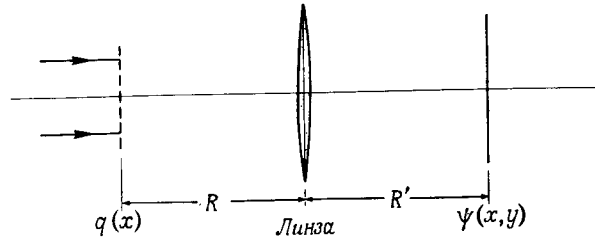
описывается фурье-преобразованием; затем излучение от задней фокальной плоскости снова образует интерференционную картину на плоскости изображения, фокус которого расположен в бесконечности [ $R' \gg (R + f)$ ], так что распределение амплитуды в изображении дается фурье-преобразованием распределения амплитуды в задней фокальной плоскости линзы.

Отсюда непосредственно вытекают два важных следствия. Первое состоит в том, что для получения дифракционной картины Фраунгофера от объекта можно использовать световые или электронные линзы, расположенные в соответствующих местах и в соответствующем масштабе в зависимости от их фокусных расстояний. Второе следствие состоит в том, что ограничения, накладываемые системой линз при воспроизведении функции прохождения объекта на плоскости изображения, можно описать с помощью модификации распределения амплитуды и фазы на задней фокальной плоскости.

Эти результаты, кроме непосредственного интереса применительно к образованию оптического и электронно-оптического изображений и дифракционных картин, представляют интерес и для дифракции рентгеновских лучей. В самом деле, Тейлор и Липсон [371] графически использовали оптический дифрактометр для моделирования рентгеновской дифракционной картины и структуры кристалла по амплитудам рассеяния.

### 3.3. Малоугловое приближение

Малоугловое приближение, введенное нами для рассмотрения дифракции Френеля, хотя и является строго ограниченным по своей применимости, тем не менее очень удобно для описания существенных черт поведения систем, дающих изображения. Оно позволяет



Фиг. 3.3. Схема получения изображения, описываемая уравнением (3.11).

создать модель, которая с помощью относительно простого и универсального математического описания воспроизводит все важнейшие особенности оптических систем. Все объекты считают состоящими из плоских распределений с функциями прохождения  $q_n(x, y)$ . Распространение в среде с постоянным показателем преломления дается сверткой с функцией распространения, которая в малоглобовом приближении записывается как  $(i/R\lambda)\exp\{-ik \times (x^2 + y^2)/2R\}$ . Введем понятие идеальной тонкой линзы как плоского объекта с функцией прохождения  $\exp\{ik(x^2 + y^2)/2f\}$ . Легко убедиться, что

$$\exp\{ik(x^2 + y^2)/2f\} * \exp\{-ik(x^2 + y^2)/2f\} = \delta(x, y), \quad (3.9)$$

т.е. если плоская волна с единичной амплитудой проходит через идеальную тонкую линзу, то распространение волны на фокусное расстояние  $f$  дает дельта-функцию, или точечное поперечное сечение. Подобным же образом точечный источник, помещенный на расстоянии  $f$  перед идеальной тонкой линзой, дает плоскую волну

$$\left[ \delta(x, y) * \exp\left\{\frac{-ik(x^2 + y^2)}{2f}\right\} \right] \exp\left\{\frac{ik(x^2 + y^2)}{2f}\right\} = 1. \quad (3.10)$$

Когда плоская волна проходит через объект с функцией прохождения  $q(x, y)$ , а затем через идеальную линзу (фиг. 3.3), то для одномерного случая и в пренебрежении постоянными множителями амплитуда в плоскости наблюдения в данном приближении будет иметь вид

$$\psi(x) = \left[ \left[ q(x) * \exp\left\{\frac{-ikx^2}{2R}\right\} \right] \exp\left\{\frac{ikx^2}{2f}\right\} \right] * \exp\left\{\frac{-ikx^2}{2R'}\right\}. \quad (3.11)$$

Здесь выражения в скобках представляют собой последовательно распространение волны на расстояние  $R$ , прохождение через линзу и распространение на расстояние  $R'$ . Записывая подробно интегралы свертки, сразу видим, что если  $R' = f$ , то  $\psi(x) =$

$= Q(x/f\lambda)$ , и если  $(1/R) + (1/R') = 1/f$ , то  $\psi(x) = q(-Rx/R')$ . Чтобы доказать второй результат, представим выражение (3.11) с фиктивными переменными  $X$  и  $Y$  в явной форме:

$$\psi(x) = \iint q(Y) \exp\left\{\frac{-ik(X-Y)^2}{2R}\right\} \exp\left\{\frac{ikX^2}{2f}\right\} \exp\left\{\frac{-ik(x-X)^2}{2R'}\right\} dY dX.$$

Группируя соответствующие экспоненты, имеем

$$\psi(x) = \iint q(Y) \exp\left\{\frac{-ikY^2}{2R}\right\} \exp\left\{\frac{-ik}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} - \frac{1}{f}\right)X^2\right\} \times \\ \times \exp\left\{\frac{-ikx^2}{2R'}\right\} \exp\left\{\frac{ik}{2}\left(\frac{Y}{R} + \frac{x}{R'}\right)X\right\} dXdY.$$

Тогда если  $(1/R) + (1/R') = 1/f$ , то очевидно, что интегрирование по  $X$  дает  $\delta(Y + Rx/R')$ , а последующее интегрирование по  $Y$  приводит к  $\psi(x) = Cq(-Rx/R')$ , где  $C$  имеет модуль, равный единице, и вместе с другими подобными членами может быть исключен из функции прохождения.

Доказательство первого результата (когда  $R' = f$ ) оставим читателю в качестве упражнения.

Таким образом, свойства образования дифракционных картин и изображений воспроизводятся. Очевидно, что действие любой комбинации источников, объекта и линз можно воспроизвести, записав соответствующие ряды операций свертки с функцией распространения и умножения на функцию прохождения. Например, для точечного источника в точке  $x = X$  на расстоянии  $R_0$  перед объектом (фиг. 3.3) распределение амплитуды в плоскости наблюдения имеет вид

$$\psi(x) = \left[ \left[ \left[ \delta(x - X) * \exp\left\{\frac{-ikx^2}{2R_0}\right\} \right] q_0(x) \right] * \exp\left\{\frac{-ikx^2}{2R}\right\} \right] \times \\ \times \exp\left\{\frac{ikx^2}{2f}\right\} * \exp\left\{\frac{-ikx^2}{2R'}\right\}. \quad (3.12)$$

Оценивая интеграл, можно показать, что дифракционная картина определяется из выражения  $1/(R_0 + R) + (1/R') = 1/f$ , а изображение, как и прежде, — из  $(1/R) + (1/R') = 1/f$ . Влияние неполной когерентности падающего излучения на дифракционную картину или на изображение, т.е. освещение объекта некогерентным источником заметной протяженности, учитывается благодаря суммированию интенсивностей для каждой отдельной точки источника. Таким образом, вычисляем интенсивность для точки источника  $x = X$ , которая составит величину  $|\psi_X(x)|^2$  согласно (3.12), и умножаем на интенсивность точки источника  $I_0(x)$ . Наблюдаемое распределение интенсивности получаем путем интегрирования по  $X$ .

То, как на изображение влияют ограничения, обусловленные апертурой линзы, определяют и экспериментально, и теоретически, помещая апертуру в задней фокальной плоскости с тем, чтобы умножить дифракционную картину на функцию прохождения апертуры. Результат при этом в точности совпадает с выражениями (3.5) и (3.6).

Прекрасные примеры влияния на изображение ограничений дифракционной картины, связанных с формой и размерами апертур, получены при использовании оптического дифрактометра; они приведены Тейлором и Липсоном [371] (см. там же иллюстрации 43—46).

Эффект дефокусировки линзы легко определяется. Если плоскость наблюдения находится на расстоянии  $\Delta'$  от фокальной плоскости с распределением амплитуды  $\psi_0(x)$ , то

$$\psi(x) = \psi_0(x) * \exp\{-ikx^2/2\Delta'\}. \quad (3.13)$$

Другими словами, амплитуда в плоскости, находящейся на расстоянии  $\Delta$  от объекта, фокусируется в плоскости наблюдения, так что изображаемое распределение будет иметь вид

$$q(x) * \exp\{-ikx^2/2\Delta\}. \quad (3.14)$$

Распределение амплитуды в задней фокальной плоскости, которое дается фурье-преобразованием, составит

$$Q(u) \exp\{i\pi\Delta u^2\}.$$

Таким образом, эффект дефокусировки эквивалентен добавлению фазового члена второго порядка к выражению для амплитуды в задней фокальной плоскости. Члены более высоких порядков в экспоненте возникают из-за аберраций линзы. Сферическая аберрация третьего порядка, например, приводит к добавлению члена, пропорционального  $u^4$ .

### 3.4. Фазовый контраст

#### 3.4.1. Фазовые и амплитудные объекты

Чисто фазовый объект является идеализированным понятием. Это существенно двумерный объект, который изменяет только фазу, но не амплитуду падающей волны. В одномерной форме, которую мы будем использовать для удобства, функция прохождения имеет вид

$$q(x) = \exp\{i\varphi(x)\}, \quad (3.15)$$

где изменение фазы  $\varphi(x)$  зависит от толщины и показателя преломления материала.

Если на такой объект падает плоская волна, то интенсивность прошедшего излучения  $|q(x)|^2 = 1$ . Подобным же образом идеальная совершенная линза давала бы точное воспроизведение  $q(x)$ , так чтобы распределение интенсивности изображения было равно

$$|\psi(x)|^2 = |q(-Rx/R')|^2 = 1. \quad (3.16)$$

Таким образом, в изображении, соответствующем структуре объекта, контраст отсутствует. Для большинства объектов имеет место некоторое поглощение и многократное рассеяние, так что объект, если он достаточно тонкий, следует рассматривать как смешанный фазово-амплитудный объект с функцией прохождения

$$q(x) = \exp\{i\varphi(x) - \mu(x)\}, \quad (3.17)$$

$$|q(x)|^2 = \exp\{-2\mu(x)\}. \quad (3.18)$$

Однако для большого класса важных объектов приближение чисто фазового объекта оказывается достаточно правдоподобным. Для видимого света большинством тонких биологических образцов очень близко к фазовым объектам.

Для электронов существенно фазовыми объектами являются все электронно-микроскопические образцы, толщина которых не превышает некоторой величины. Показатель преломления для электронов, который дается уравнением (1.6), изменяется в зависимости от электростатического потенциала.

Хотя как для света, так и для электронов повышение эффективного поглощения и обеспечение таким образом повышения контраста сфокусированных изображений достигается специальной техникой контрастирования, для некоторых целей эта техника имеет ограниченное применение и ее использование может повлечь за собой инструментальные ошибки, которые осложнят интерпретацию изображения. Поэтому рассмотрим более детально так называемый метод фазового контраста, который используется для получения контраста на изображении чисто фазового объекта.

#### 3.4.2. Контраст при дефокусировке

Контраст при дефокусировке является фазовым контрастом в самой общей форме; особенно это касается электронной микроскопии. Хорошо известен экспериментальный факт, состоящий в том, что контраст минимален вблизи точного фокуса. Он возникает при дефокусировке и обращается (меняет знак) при прохождении через фокус.

Рассмотрим распределение амплитуды на плоскости, находящейся на расстоянии  $\Delta$  от объекта, которое записывается как

$$\psi(x) = q(x) * \exp\{-ikx^2/2\Delta\}. \quad (3.19)$$

Вместо уравнения (3.15) более удобно использовать фурье-преобразование функции  $\Phi(u)$ , определяемое выражением

$$q(x) = \exp \{i\varphi(x)\} \equiv \int \Phi(u) \exp \{-2\pi i u x\} du. \quad (3.20)$$

Свертка в выражении (3.19) дает

$$\iint \Phi(u) \exp \{-ikX^2/2\Delta\} \exp \{-2\pi i u(x-X)\} dX du.$$

Используя табличный интеграл (1.28), получаем

$$\int \Phi(u) \exp \{-2\pi i u x\} \exp \{i\pi \Delta \lambda u^2\} du. \quad (3.21)$$

Тогда если  $\Delta\lambda$  достаточно мало, то можно положить

$$\exp \{i\pi \Delta \lambda u^2\} \approx 1 + i\pi \Delta \lambda u^2,$$

и получаем

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \int \Phi(u) \exp \{-2\pi i u x\} (1 + i\pi \Delta \lambda u^2) du = \\ &= \exp \{i\varphi(x)\} + i\pi \Delta \lambda \int u^2 \Phi(u) \exp \{-2\pi i u x\} du. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Соотношение (2.28) предполагает, что интеграл в этом выражении может соответствовать второй производной и в самом деле

$$\frac{d^2}{dx^2} [\exp \{i\varphi(x)\}] = \int (-4\pi^2 u^2) \Phi(u) \exp \{-2\pi i u x\} du;$$

однако прямое дифференцирование дает

$$\frac{d^2}{dx^2} [\exp \{i\varphi(x)\}] = -\exp \{i\varphi(x)\} [\{\varphi'(x)\}^2 + i\varphi''(x)],$$

где штрихи представляют производные по  $x$ . Следовательно, (3.22) будет записываться как

$$\psi(x) = \exp \{i\varphi(x)\} \left[ 1 + \frac{\Delta\lambda}{4\pi} \varphi''(x) + \frac{i\Delta\lambda}{4\pi} \{\varphi'(x)\}^2 \right]. \quad (3.23)$$

Тогда интенсивность несфокусированного объекта вплоть до величин первого порядка малости  $\Delta\lambda$  будет равна

$$I(x) = 1 + \frac{\Delta\lambda}{2\pi} \varphi''(x). \quad (3.24)$$

Таким образом, контраст зависит от второй производной фазовой функции  $\varphi(x)$ ; он обращается при изменении знака дефокусировки  $\Delta$ .

Как было замечено ранее, расфокусировка эквивалентна изменению фазы дифракционной картины в задней фокальной плоскости на множитель, пропорциональный  $u^2$ . Влияние aberrации линзы можно представить изменением фазы дифракционной картины с помощью функции, записанной в виде степенного ряда по четным порядкам  $u$ , а дефокусировка отвечает aberrации первого порядка, связанной с членом второго порядка относительно  $u$ . Члены четвертого порядка включают сферическую aberrацию третьего порядка.

Если линза точно сфокусирована, то изменения фазы, связанные с этими членами более высоких порядков относительно  $u$ , останутся и обеспечат некоторый амплитудный контраст. Эти фазовые сдвиги даже в большей степени, чем для членов второго порядка дефокусировки, будут малыми для малых  $u$ , однако они будут быстро возрастать для больших  $u$ , так что в контраст изображения наибольший вклад будет давать внешняя часть дифракционной картины. Следовательно, можно ожидать флуктуаций контраста при быстрых изменениях  $\varphi(x)$ .

Метод, использованный выше в выражениях (3.20) — (3.24), можно обобщить, включив в рассмотрение члены более высоких порядков по  $u$ , но на практике результат содержит комбинацию производных высших порядков от  $\varphi(x)$ , которые не так легко представить себе наглядно и которые гораздо менее полезны.

Для несфокусированных изображений изменения фаз, вызванные сферической aberrацией, либо увеличивают, либо уменьшают фазовые сдвиги от дефокусировки в зависимости от направления дефокусировки и либо способствуют, либо затрудняют получение фазового контраста изображения. Такое рассмотрение очень важно для электронной микроскопии тонких объектов; более подробно мы его обсудим в гл. 13.

### 3.4.3. Ограничения, накладываемые апертурой

Для фазового объекта образование изображения с нулевым контрастом зависит от интерференции волн на задней фокальной плоскости со строго определенными значениями амплитуд и относительными фазами. Любая модификация распределения амплитуды в задней фокальной плоскости будет нарушать этот баланс и приведет к возникновению некого контраста.

Если, например, круглая апертура помещена в центре задней фокальной плоскости, то изображение будет иметь форму

$$I(x, y) = \left| \exp \{i\varphi(x, y)\} * \frac{J_1(\pi r)}{\pi r} \right|^2. \quad (3.25)$$

Не сразу можно заметить, что это выражение представляет собой амплитудный контраст. Однако из качественных соображений

можно предсказать следующее. Во-первых, поскольку изменяется периферийная часть дифракционной картины, модифицироваться будут только фурье-компоненты функции  $q(x, y)$  высших порядков; следовательно, контраст будет появляться там, где появятся случайные изменения  $\varphi(x, y)$ , как это имеет место по краям частиц. Действительно, контраст изображения будет обнаруживать некое сходство с функцией  $|\varphi'(x)|$ . Во-вторых, поскольку изображение свертывается с функцией размытия, величина разрешения не будет ограничена шириной функции размытия. Выигрыш в контрасте получается опять-таки за счет ухудшения разрешения.

Другие формы апертурных ограничений включают в себя хорошо известный случай «полосчатой» оптики, которая используется для визуализации воздушных потоков в аэродинамических трубах. В заднюю фокальную плоскость помещается прямой край для среза половины дифракционной картины. Из соотношения (2.41) видно, что влияние этого края частично будет представлено сверткой изображения  $\exp\{i\varphi(x)\}$  с функцией формы  $(2\pi ix)^{-1}$ , что приводит к возникновению контраста, в чем-то сходного с  $\varphi'(x)$ .

#### 3.4.4. Фазовый контраст Цернике

Введенная Цернике форма фазового контраста наиболее эффективна с той точки зрения, что она позволяет получить максимальный контраст при отсутствии потерь разрешения, а сам контраст пропорционален фазовой функции  $\varphi(x)$ , а не одной из ее производных. Наиболее легко понять возникновение такого контраста в случае малых фазовых изменений,  $|\varphi(x)| \ll 1$ . При таком условии можно предположить, что более высокими порядками  $\varphi(x)$  можно пренебречь:

$$q(x) = 1 + i\varphi(x). \quad (3.26)$$

Тогда амплитуда в задней фокальной плоскости

$$Q(u) = \delta(u) + i\Phi(u), \quad (3.27)$$

где дельта-функция представляет прошедшую прямо плоскопараллельную падающую волну, а  $\Phi(u)$  — излучение, рассеянное по остальной дифракционной картине. Если эти две части воссоединяются в изображении, никакого контраста не возникает, поскольку сдвиг по фазе составляет  $\pi/2$  и приводит к

$$\psi(x) = 1 + i\varphi(x),$$

а  $\psi\psi^* = 1$  только вплоть до членов первого порядка. Центральный пучок и остальную часть дифракционной картины снова можно привести к одной фазе, если фаза центрального пучка изменяется

на  $\pi/2$  благодаря введению пластинки в четверть волны. Тогда (3.27) принимает вид

$$Q'(u) = i[\delta(u) + \Phi(u)]$$

и

$$\psi(x) = i[1 + \varphi(x)],$$

так что вплоть до первого порядка по  $\varphi(x)$

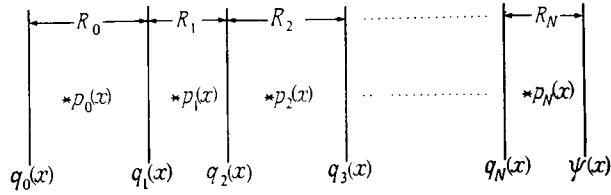
$$I(x) = \psi\psi^* = 1 + 2\varphi(x). \quad (3.28)$$

Это простое описание не часто отвечает экспериментальным условиям. Если изменение фазы не является малым, как это имеет место во многих важных случаях в оптике и электронной микроскопии, теория усложняется. Кроме того, невозможно изменить фазу дельта-функции только центрального пучка. Фазовая пластинка обладает конечными размерами и, таким образом, изменяет фазу лишь части дифракционной картины. Далее, мы исходили из предположения плоской падающей волны. Для обычных условий электронной микроскопии такое приближение правдоподобно. Иначе обстоит дело в оптической микроскопии, поскольку для плоской волны интенсивность изображения недостаточна. Вместо этого вблизи задней фокальной плоскости используется полый конус освещения с кольцевой фазовой пластинкой.

#### 3.5. Многокомпонентные системы

Рассмотрение оптических систем в малоугловом приближении воспроизводит большинство свойств реальных оптических систем и является очень хорошим приближением для электронной оптики систем, в которых используются электроны средних и высоких энергий, поскольку рассеяние атомами электронов с такими энергиями представляет собой существенно малоугловой эффект. В разд. 3.3 мы показали, как в таком приближении записывать уравнения для дифракционных картин, изображений или распределений амплитуды в любой плоскости для простых систем с идеально тонкими линзами. Обобщим теперь это рассмотрение на многокомпонентные системы. Для краткости и удобства ограничимся лишь одномерными объектами. Возможность обобщения нашего рассмотрения на двумерные объекты очевидна.

Излучение от источника с распределением амплитуды  $q_0(x)$  проходит через ряд плоских объектов с функциями прохождения  $q_n(x)$ . Распространение излучения на расстояние  $R_n$  от  $n$ -го до  $(n+1)$ -го объекта представляют сверткой с функцией распространения  $p_n(x)$  (фиг. 3.4). В малоугловом приближении



Фиг. 3.4. Схема, иллюстрирующая описание распространения волны в многокомпонентной системе.

$$p_n(x) = \left(\frac{i}{R_n \lambda}\right)^{1/2} \exp\{-ikR\} \exp\{-ikx^2/2R\}, \quad (3.29)$$

а пренебрегая членом  $\exp\{-ikR\}$ , получаем фурье-преобразование функции  $p_n(x)$  в виде

$$P_n(u) = \exp\{\pi i R_n \lambda u^2\}. \quad (3.30)$$

Тогда амплитуда в плоскости наблюдения, которая может рассматриваться как плоскость  $(N+1)$ -го объекта, запишется в виде

$$\Psi_{N+1}(x) = q_N(x) \left[ \cdots \left[ q_2(x) \left[ q_1(x) \left[ q_0(x) * p_0(x) \right] * \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. * p_1(x) \right] * p_2(x) \right] \cdots \right] * p_N(x), \quad (3.31)$$

где для большей ясности скобки пронумерованы. Содержимое  $N$ -й скобки представляет собой амплитуду волны, падающей на  $N$ -й объект. Эта амплитуда умножается на функцию прохождения  $q_N(x)$ , а произведение свертывается с  $p_N(x)$ .

Используя теоремы свертки и умножения, запишем фурье-преобразование (3.31) в виде

$$\Psi_{N+1}(u) = \left[ Q_N(u) * \cdots \left[ Q_2(u) * \left[ Q_1(u) * Q_0(u) P(u) \right] * \right. \right. \\ \left. \left. \left. * P_1(u) \right] P_2(u) \cdots \right] P_N(u), \quad (3.32)$$

где снова умножение делается до свертки. Эта формула представляет дифракционную картину Фраунгофера, которая возникает от излучения, исходящего от  $N$  объектов.

В случае малоуглового приближения, когда используются (3.29) и (3.30), выражение для амплитуды (3.31) или для дифракционной

картины (3.32) можно записать с помощью любых комбинаций функций в действительном пространстве  $q_n(x)$ ,  $p_n(x)$  или с помощью функций пространства Фурье  $Q_n(u)$ ,  $P_n(u)$ . Это вытекает из особых свойств комплексных экспоненциальных функций по отношению к фурье-преобразованию и свертке.

Таким образом, имеем

$$q(x) * \exp\{-i\alpha x^2\} = \int q(X) \exp\{-i\alpha(x-X)^2\} dx = \\ = \exp\{-i\alpha x^2\} \int q(X) \exp\{-i\alpha X^2\} \exp\{2i\alpha x X\} dX = \\ = \left(\frac{\pi}{i\alpha}\right)^{1/2} \exp\{-i\alpha x^2\} \left[ Q\left(\frac{\alpha x}{\pi}\right) * \exp\{i\alpha x^2\} \right]. \quad (3.33)$$

Подобным же образом

$$Q(u) * \exp\{i\alpha u^2\} = \left(\frac{\pi i}{\alpha}\right)^{1/2} \exp\{i\alpha u^2\} \left[ q\left(\frac{\alpha u}{\pi}\right) * \exp\{-i\alpha u^2\} \right]. \quad (3.34)$$

Итак, любой член в скобках выражений (3.31) или (3.32) можно свертывать так, что функции  $Q$  и  $q$  могут взаимно замещаться. Это особенно ценно, например, для периодических объектов, для которых более удобно пользоваться не непрерывными функциями, а фурье-преобразованием, набором взвешенных дельта-функций.

Другим удобным соотношением является

$$[q(x) \exp\{-i\alpha x^2\}] * \exp\{-i\beta x^2\} = \\ = \left(\frac{i\pi}{\alpha + \beta}\right)^{1/2} \exp\{-i\beta x^2\} \left[ Q\left(\frac{\beta x}{\pi}\right) * \exp\left\{\frac{i\beta^2 x^2}{\alpha + \beta}\right\} \right]. \quad (3.35)$$

Используя (3.34) для модифицирования члена, заключенного в скобки, это выражение можно переписать так:

$$[q(x) \exp\{-i\alpha x^2\}] * \exp\{-i\beta x^2\} = \\ = \exp\left\{-\frac{i\alpha\beta x^2}{\alpha + \beta}\right\} \left[ q\left(\frac{\beta x}{\alpha + \beta}\right) * \exp\left\{-\frac{i\beta^2 x^2}{\alpha + \beta}\right\} \right], \quad (3.36)$$

Подобным же образом

$$[Q(u) \exp\{i\alpha u^2\}] * \exp\{i\beta u^2\} = \\ = \exp\left\{\frac{i\alpha\beta u^2}{\alpha + \beta}\right\} \left[ Q\left(\frac{\beta u}{\alpha + \beta}\right) * \exp\left\{\frac{i\beta^2 u^2}{\alpha + \beta}\right\} \right] \quad (3.37)$$

и т.д. Такие соотношения используют, когда функцию прохождения умножают на волну, падающую от точечного источника,  $\exp\{-ikx^2/2R_0\}$ , или когда функция прохождения  $q_n(x)$  модифицирует функцию прохождения идеальной тонкой линзы  $\exp\{ikx^2/2f\}$ .

В пределе, когда число двумерных объектов стремится к бесконечности, а расстояние между ними стремится к нулю, выражения (3.31) или (3.33) можно использовать для получения строгой формулы рассеяния для любого трехмерного объекта [310]. Для представления рассеяния от трехмерного объекта с любой желаемой степенью точности число плоских объектов можно сделать достаточно большим, а расстояние между ними достаточно малым. Пример такого подхода будет дан при рассмотрении рассеяния электронов кристаллами (гл. 11).

### ЗАДАЧИ

1. Линза используется для получения изображения макроскопической дифракционной решетки, состоящей из щелей в непрозрачном экране. Апертура помещается в задней фокальной плоскости линзы. Каким будет изображение, если апертура дает:

а) центральное пятно и первые дифракционные пятна по обе стороны от центрального;

б) центральное пятно и первое дифракционное пятно только с одной стороны;

в) только первые дифракционные пятна с двух сторон при отсутствии центрального пятна.

2. Изображение объекта с функцией прохождения  $A + B \times \cos(2\pi x/a)$  получается с помощью идеальной тонкой линзы, как определено в разд. 3.3.

а) Определите изменение интенсивности изображения как функцию положения плоскости наблюдения.

б) Определите, каким образом будет влиять на последовательность несфокусированных изображений сферическая aberrация линзы, ограничения, налагаемые апертурой линзы, а также использование не монохроматического, а белого света.

3.

а) Приведите простое доказательство того, что если линза используется для получения изображения полностью некогерентного источника, то когерентность в плоскости изображения будет зависеть только от апертуры, а не от протяженности источника (при условии, что источник превышает некоторый минимальный размер).

б) Используя для определения степени когерентности между двумя точками видность интерференционных полос, появляющихся, когда малые апертуры в непрозрачном экране помещаются в этих двух точках, получите результат «а» математически.

4. Несфокусированные изображения объекта с функцией прохождения  $q(x) = 1 + \epsilon(x)$  [где  $\epsilon(x)$  может быть комплексной величиной, но такой, что  $|\epsilon(x)| \ll 1$ ] при освещении плоской

волной регистрируется фотографически, так что функция прохождения фотопластины пропорциональна интенсивности падающего света. Получающаяся в результате *голограмма* освещается плоской волной, а ее изображение формируется с помощью линзы. Покажите, что для различных положений изображения несфокусированная картина будет воспроизведением либо  $q(x)$ , либо сопряженного объекта  $q^*(x)$  плюс несфокусированный фон. (Это иллюстрирует принцип голографии. На практике для того, чтобы отличить истинное изображение от сопряженного, используются различные приспособления.)

5. С помощью оптической системы получается изображение высококонтрастного (черный и прозрачный) фотографического негатива шахматной доски. Прозрачные клетки негатива имеют равномерное запаздывание по фазе. Какой вид имеет дифракционная картина в задней фокальной плоскости линзы, дающей изображение? Каким образом изменится изображение, если использовать экран с щелью, параллельной одному из краев шахматной доски для срезаания всех дифракционных максимумов, кроме тех, которые находятся в одном ряду с центральным максимумом? Каким станет изображение, если повернуть щель на  $45^\circ$ ?

*Замечание.* Амплитуда вдоль линии дифракционной картины является фурье-преобразованием проекции функции прохождения объекта на параллельную прямую.



ЧАСТЬ II

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ  
ДИФРАКЦИЯ

## Различные виды излучения и рассеяние веществом

### 4.1. Рентгеновские лучи

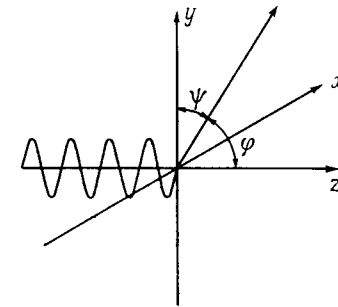
#### 4.1.1. Источники рентгеновских лучей

В рентгеновских дифракционных экспериментах обычно используют характеристическое  $K_\alpha$ -излучение атомов со средними атомными весами с длинами волн от 2,28 Å для хрома до 0,71 Å для молибдена, причем наиболее часто используется излучение атомов меди с длиной волны 1,54 Å, а точнее, дублет  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$  с длинами волн соответственно 1,537 и 1,541 Å. Излучение от обычной рентгеновской трубки в дополнение к указанным сильным максимумам содержит также одну или несколько линий  $K_\beta$  с более короткими длинами волн, несколько слабых длинноволновых линий L-серии, несколько слабых линий, возникающих из-за наличия примесей или загрязнений на аноде рентгеновской трубки, и непрерывного фона белого излучения. Этот фон имеет резкую границу при длине волны, соответствующей коротковолновому пределу, для которого энергия возбуждающего электронного пучка  $hc/\lambda$  равна энергии электронов и затем уменьшается с увеличением длины волны. Искажение дифракционной картины указанным примесным излучением можно уменьшить, используя различные монохроматизирующие устройства, включая поглощающие фильтры, кристаллические монохроматоры и селективные энергетические детекторы.

Линии характеристического излучения довольно широки по сравнению со спектральными линиями в видимой области и имеют относительную ширину  $\Delta\lambda/\lambda$  порядка  $10^{-4}$ . Это ограничивает хроматическую когерентность излучения таким образом, что длина когерентности составляет  $\sim 10^4\lambda$  или около 1 мкм. Более значительные трудности для многих целей возникают из-за наличия двух смежных линий  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$ .

#### 4.1.2. Рассеяние электронами

Рассматривая рассеяние рентгеновских лучей веществом, обычно исходят из рассеяния отдельным электроном. Рассеивающий электрон в исходном состоянии совмещен с началом некоторой



Фиг. 4.1. Система координат для рассмотрения рассеяния рентгеновских лучей электроном.

системы координат и колеблется под воздействием квазиупругой (возвращающей) силы с резонансной частотой  $\nu_0$ . Для падающего излучения

$$\mathbf{E} = E_0 \exp \{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\},$$

имеющего частоту  $\nu \gg \nu_0$ , элементарная классическая томсоновская теория дает рассеянную волну с амплитудой

$$\mathbf{E}_s = -E_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} \sin \psi \cdot \exp \{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\}, \quad (4.1)$$

где  $R$  — расстояние до точки наблюдения, а  $\psi$  — угол между рассеянным пучком и направлением ускорения электрона.

Если, как показано на фиг. 4.1, будем считать, что электрон находится в начале ортогональной системы координат, а направление распространения рассеянной волны совпадает с осью  $z$ , то можно считать, что компоненты падающего излучения поляризованы в плоскостях  $x - z$  и  $y - z$ . Пусть рассеянное излучение находится в плоскости  $y - z$ . Тогда для компоненты, поляризованной в плоскости  $y - z$ , направление ускорения электронов совпадает с осью  $y$ , а  $\psi = 90 - \varphi$ , где  $\varphi$  — угол рассеяния. Тогда

$$|\mathbf{E}| = E_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{1}{R} \cos \varphi.$$

Для поляризации в плоскости  $x - z$   $\psi = \pi/2$  и  $\cos \varphi = 1$ , так что

$$|\mathbf{E}| = E_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{1}{R}.$$

Для неполяризованного падающего излучения полная интенсивность рассеянного излучения равна сумме интенсивностей для двух состояний поляризации, т. е.

$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \left( \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right). \quad (4.2)$$

Выражение во вторых скобках является поляризационным фактором. Принято рассеяние описывать скалярной волновой функцией и опускать поляризационный фактор вплоть до заключительного этапа расчета интенсивностей, а величину  $(e^2/mc^2)R^{-1}$  считать *электронной единицей* рассеяния.

Множитель  $m^{-1}$  в (4.2) дает основание пренебречь рассеянием на ядрах при подсчете атомного рассеяния. Мы рассматриваем лишь рассеяние от электронного облака, используя ядро только как начало координат. Тогда для каждого электрона можно определить функцию распределения электронной плотности  $\rho_n(\mathbf{r})$ , которая дает вероятность того, что электрон будет находиться в единице объема в положении, заданном вектором  $\mathbf{r}$ .

Как мы увидим далее (в гл. 7), чисто упругое рассеяние определяется такой усредненной по времени функцией рассеяния. Следовательно, амплитуду рассеяния для  $n$ -го электрона можно найти из уравнений (1.19) и (1.21), подставив  $\rho_n(\mathbf{r})$  вместо  $\varphi(\mathbf{r})$  для рассеивающей способности и выражая результат в электронных единицах с тем, чтобы исключить константы:

$$f_n(\mathbf{q}) = \int \rho_n(\mathbf{r}) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}, \quad (4.3)$$

или, подставив  $\mathbf{q} = -2\pi\mathbf{u}$ ,

$$f_n(\mathbf{u}) = \int \rho_n(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (4.4)$$

Полное рассеяние на электроны дается выражением (4.1); оно равно одной электронной единице. Следовательно, имеет место также неупругое, или комптоновское, рассеяние; оно соответствует случаю, когда рентгеновский фотон соударяется с электроном, теряя при этом энергию и изменяя импульс, которые рассчитываются обычным путем. Тогда интенсивность неупругого рассеяния будет равна

$$I'_n = 1 - |f_n|^2.$$

#### 4.1.3. Рассеяние атомами

Для всех электронов, связанных с одним атомом, упругое рассеяние отвечает усредненной по времени функции электронной плотности

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_n(\mathbf{r}),$$

так что

$$f(\mathbf{u}) = \sum_n f_n(\mathbf{u}),$$

и амплитуда атомного рассеяния составляет

$$f(\mathbf{u}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r} \quad (4.5)$$

или в предположении сферической симметрии атома, что для свободных атомов всегда допустимо,

$$f(\theta) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi ur}{2\pi ur} dr, \quad (4.6)$$

где  $\theta$  — половина угла рассеяния  $\varphi$ .

В случае неупругого рассеяния рассеяние от разных электронов является некогерентным, так что приходится складывать интенсивности, чтобы получить выражение

$$I_{\text{неупр}} = \sum_n \{1 - |f_n|^2\} = Z - \sum_n |f_n|^2, \quad (4.7)$$

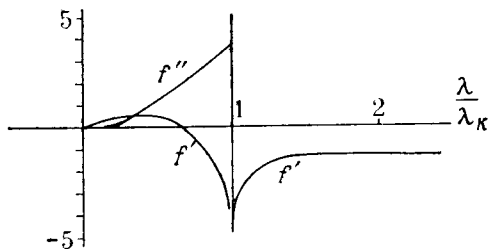
где  $Z$  — атомный номер рассеивающего атома. Таким образом, расчет комптоновского рассеяния оказывается вообще более сложным, чем расчеты для упругого рассеяния, поскольку функции распределения каждого из электронов и их фурье-преобразования следует рассчитывать отдельно. Атомные амплитуды упругого рассеяния, рассчитанные для различных приближений функции электронной плотности, приведены в Интернациональных таблицах.

#### 4.1.4. Дисперсионные поправки

Предположение, на котором базируется уравнение (4.1) и все последующие выводы на его основе, состоит в том, что частота падающего излучения намного больше частоты, соответствующей любой энергии возбуждения данного атома. Совершенно очевидно, что это не соответствует условиям, при которых край полосы поглощения атома близок к частоте падающего рентгеновского излучения. При наличии поглощения показатель преломления так же, как и амплитуда атомного рассеяния, становится комплексной величиной. В этом случае, как это определяется выражением (4.5), к величине  $f(\mathbf{u})$  добавляются мнимая и незначительная действительная части, так что можно записать

$$\hat{f} = f_0 + f' + ij'''. \quad (4.8)$$

С изменением длины волны  $f'$  и  $f''$  изменяются приблизительно так, как это показано на фиг. 4.2, со скачком в точке  $\lambda_K$ , соответствующей длине волны края поглощения К-полосы атома.



Фиг. 4.2. Изменение величины действительной и мнимой компонент «аномального рассеяния» амплитуды атомного рассеяния рентгеновских лучей  $f'$  и  $f''$  в зависимости от длины волны.

Край К-полосы поглощения атомов соответствует величине длины волны  $\lambda_K$ .

Поскольку  $f'$  и  $f''$  возникают из-за возбуждения электронов внутренних электронных оболочек, их можно рассматривать как фурье-преобразования электронной плотности, отвечающей более высоким энергетическим уровням. Таким образом, с увеличением рассеивающего угла  $f'$  и  $f''$  будут спадать значительно медленнее, чем  $f_c(u)$ , которая дается фурье-преобразованием общего распределения электронов атома<sup>1</sup>.

## 4.2. Электроны

### 4.2.1. Источники электронов

Электроны, используемые в дифракционных экспериментах и в электронной микроскопии, имеют энергии в интервале 40—120 кэВ, хотя с появлением высоковольтных электронных микроскопов этот интервал должен быть увеличен до 1 МэВ и выше. Для электронов в области 10—200 эВ, используемых при дифракции медленных электронов, взаимодействие с веществом носит особый характер и требует специального рассмотрения.

<sup>1</sup> По-видимому, наиболее точные данные для атомных амплитуд  $f$  с учетом релятивистских эффектов приведены в работе Дойля и Тернера [115]. — *Прим. ред.*

Длина волны электронного пучка с учетом релятивистской поправки равна

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \lambda_0 \left(1 + \frac{eE}{2m_0c^2}\right)^{-1/2}, \quad (4.9)$$

где  $\lambda_0$  — нерелятивистская длина волны. Эта величина составляет 0,0548 Å для электронов с энергией 50 кэВ, 0,0370 Å для энергии 100 кэВ и 0,00867 Å для 1 МэВ.

Электронный пучок получают с помощью электронной пушки, в которой эффективный размер источника определяется диаметром порядка 10 мкм для обычного V-образного катода прямого накала<sup>1</sup>, 1—2 мкм для подогревных точечных катодов и всего 20—50 Å для остроконечных холодных катодов. В сочетании с электронными линзами эти источники могут давать коллимированные пучки. В большинстве случаев используются пучки с расходимостью  $10^{-3}$  или  $10^{-4}$  рад, но нетрудно достигнуть расходимости  $10^{-6}$  рад и ниже.

В области 100 кэВ источник питания может иметь стабильность, превышающую  $10^{-5}$ , что позволяет получать для большинства экспериментов хроматическую когерентность при длине когерентности порядка 1 мкм или даже большей, причем зачастую единственное ограничение возникает из-за теплового разброса энергии источника электронов.

### 4.2.2. Амплитуды атомного рассеяния

В приближении, достаточно точном для всех расчетов упругого рассеяния электронов, важным параметром является распределение потенциала  $\varphi(\mathbf{r})$ . Эта величина связана с электронной плотностью уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -4\pi \{\rho_n(\mathbf{r}) - \rho_e(\mathbf{r})\}, \quad (4.10)$$

где  $\rho_n$  — плотность заряда атомных ядер, а  $\rho_e$  — плотность заряда, связанная с электронами.

При этом амплитуда атомного рассеяния для электронов определяется как фурье-преобразование распределения потенциала атома [ $\varphi(\mathbf{r})$  берется в вольтах]:

$$f_e(\mathbf{u}) = \int \varphi(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (4.11)$$

Значения  $f$  определяются как свойство самих атомов независимо от каких бы то ни было предположений относительно процесса

<sup>1</sup> Доуэлл и Гудман [Dowell, Goodman, Optik, 45, 1, 93 (1976)], сообщили о том, что благодаря усовершенствованию цилиндра Венельта они получили от подобного катода источники размером менее 20 Å. — *Прим. ред.*

рассеяния или использованного для его описания теоретического приближения [111].

Отношение этой амплитуды рассеяния к амплитуде рассеяния рентгеновских лучей  $f_x$  выводится при подстановке обратных фурье-преобразований в уравнение Пуассона (4.10):

$$\nabla^2 \left[ \int f_e(u) \exp\{-2\pi i u \cdot r\} du \right] = \\ = 4\pi \int f_x(u) \exp\{-2\pi i u \cdot r\} du - 4\pi \int Z \exp\{-2\pi i u \cdot r\} du,$$

где последний интеграл является дельта-функцией с весом  $Z$  (атомный номер), связанной с положительным зарядом ядра. Записывая левую часть как

$$\int (-2\pi i |u|)^2 f_e(u) \exp\{-2\pi i u \cdot r\} du,$$

мы приравниваем подынтегральные выражения, чтобы получить формулу Мотта

$$f_e(u) = \pi^{-1} (Z - f_x(u)) / u^2. \quad (4.12)$$

Заметим, что для рассеяния под большими углами, для которого  $f_x$  мала,  $f_e$  приблизительно пропорциональна  $Z$  и уменьшается с увеличением углов как  $(\sin^2\theta)/\lambda^2$ . Для  $(\sin\theta)/\lambda$ , стремящихся к нулю, так как для нейтральных атомов  $f_x$  стремится к  $Z$ , значение  $f_e$  становится неопределенным. Однако предельное значение получается из выражения (4.10) как

$$f_e(0) = \int \varphi(r) dr. \quad (4.13)$$

Исторически сложилось так, что атомная амплитуда для электронов была определена как величина, фигурирующая в первом борновском (first Born) приближении теории рассеяния электронов атомами [см. (1.21)]; это дает

$$f_{\text{FB}}(u) = \frac{2\pi m e}{h^2} f_e(u) = \frac{\sigma}{\lambda} f_e(u),$$

где  $\sigma$  — константа взаимодействия, которая будет определена ниже.

Поскольку полученная величина не является свойством самого атома и поскольку первое борновское приближение имеет очень ограниченные рамки применимости для рассеяния электронов, в особенности для рассеяния электронов твердыми телами, использование такой основы для введения определения неправомерно. Использование указанной величины повлекло за собой значительную путаницу в литературе. Тем не менее таблицы приводятся именно для значений  $f_{\text{FB}}(u)$  в ангстремах; например, такие табулированные значения приведены в Интернациональных таблицах, т.3,4<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> См. также работу Дойля и Тернера [115]. — Прим. ред.

### 4.2.3. Приближение фазового объекта

Поскольку заметное рассеяние происходит лишь при относительно малых углах, вместо борновского приближения (1.21) для описания рассеяния атомами можно использовать приближение Фраунгофера (1.37). Рассматривая атом как квазидвумерный объект, выведем функцию прохождения  $q_e(x, y)$ .

Показатель преломления для электронной волны, согласно (1.6), равен  $1 + \varphi(\mathbf{r})/2E$ . В таком случае сдвиг фазы волны, прошедшей потенциальное поле  $\varphi(\mathbf{r})$  в направлении  $z$ , относительно волны в вакууме составит  $(\pi/\lambda E) \int \varphi(\mathbf{r}) dz$ . Беря величину проекции потенциала атома на плоскость  $(x, y)$ , которая определяется интегралом, равным  $\varphi(x, y)$ , и вводя  $\sigma = \pi/\lambda E$ , получаем

$$q_e(x, y) = \exp\{-i\sigma\varphi(x, y)\}; \quad (4.14)$$

тогда амплитуда дифрагированной волны

$$\psi(u, v) = \mathcal{F}[\exp\{-i\sigma\varphi(x, y)\}]. \quad (4.15)$$

С учетом релятивистской поправки запишем

$$\sigma = \frac{2\pi}{E\lambda} \left\{ 1 + (1 - \beta^2)^{1/2} \right\}^{-1} = \frac{2\pi m_0 e \lambda}{h^2} (1 + h^2/m_0^2 c^2 \lambda^2)^{1/2}, \quad (4.16)$$

где  $\beta = v/c$ . С возрастанием  $E$  этот релятивистский фактор взаимодействия  $\sigma$  стремится к постоянной величине; предел соответствует нерелятивистскому значению  $\lambda = 0,02426 \text{ \AA}$  (комптоновской длине волны) или  $E = 212 \text{ кэВ}$ . С другой стороны, как видно из (4.9), релятивистская поправка для длины волны приводит к более быстрому уменьшению  $\lambda$  с ростом  $E$ .

Выражение, очень близкое по форме к (4.15), но несколько более точное при больших углах, известно в теории ядерного рассеяния как приближение Мольтера для высоких энергий. Оно получается на основе общей теории рассеяния парциальных волн полем центральной силы при использовании малоуглового приближения (см., например, работу Ву и Омурлы [398]).

Путем детального расчета Дойль [116, 117] показал, что это приближение, а также выражение (4.15) вполне приемлемы для большинства атомов в пределах тех углов рассеяния, которые обычно используются в дифракционных экспериментах с твердыми телами.

Если  $\sigma\varphi(x, y)$  — малая величина, так что экспоненту в выражении (4.15) можно записать как

$$\exp\{-i\sigma\varphi(x, y)\} \approx 1 - i\sigma\varphi(x, y), \quad (4.17)$$

то рассеяние дается выражением

$$\psi(u, v) = \delta(u, v) - i\sigma\Phi(u, v). \quad (4.18)$$

Дельта-функция описывает прошедший недифрагированный пучок, а  $\Phi(u, v)$  равна плоскому сечению величины  $f_e(\mathbf{u})$ , определяемой выражением (4.11).

#### 4.2.4. Ограниченность первого борновского приближения

Численная оценка показывает, что предположение о том, что  $\sigma\varphi(x, y)$  намного меньше единицы, неоправданно (исключение составляет случай очень легких атомов). Следовательно, первое борновское приближение неудовлетворительно. Недостаточность этого приближения можно оценить, рассматривая второе борновское приближение [161, 350] или привлекая к рассмотрению теорию парциальных волн [197]. Однако более быстро существенные моменты можно проследить графически, используя выражение (4.15), которое можно записать в форме

$$\begin{aligned} \psi(u, v) &= \mathcal{F} [1 + \{\cos \sigma\varphi(x, y) - 1\}] - i\mathcal{F} \{\sin \sigma\varphi(x, y)\} = \\ &= \delta(u, v) + \mathcal{F} [\cos \sigma\varphi - 1] - i\mathcal{F} [\sin \sigma\varphi], \end{aligned} \quad (4.19)$$

или, для большей аналогии с (4.10),

$$\psi(u, v) = \delta(u, v) - i[\mathcal{F} \{\sin \sigma\varphi\} + i\mathcal{F} \{\cos \sigma\varphi - 1\}]; \quad (4.20)$$

таким образом, амплитуда атомного рассеяния  $f_e(u, v)$  в квадратных скобках представляет собой комплексную функцию, деленную на  $\sigma$ .

Если значение  $\sigma\varphi$  не слишком велико, то может оказаться полезным разложить в ряд синус- и косинус-члены и получить фурье-преобразования; тогда действительная часть  $f_e(u, v)$  получается равной

$$\Phi(u, v) - \frac{\sigma^2}{3!} \{\Phi(u, v) * \Phi(u, v) * \Phi(u, v)\} + \dots, \quad (4.21)$$

а мнимая часть —

$$\frac{\sigma}{2!} \Phi(u, v) * \Phi(u, v) - \frac{\sigma^3}{4!} \{\Phi * \Phi * \Phi * \Phi\} + \dots \quad (4.22)$$

Таким образом, действительная часть равна  $\Phi(u, v)$ , плоскому сечению функции  $f_e(\mathbf{u})$ , которая дается выражением (4.11), плюс члены более высокого порядка. Мнимый же член дается приблизительно двумерной самосверткой  $f_e(\mathbf{u}, \mathbf{v})$  и, следовательно, будет возрастать более быстро, чем  $f_e$ , с увеличением атомного номера, а

спадать с ростом  $|\mathbf{u}|$  или  $(\sin \theta)/\lambda$  медленнее, чем действительная часть.

Если комплексная атомная амплитуда рассеяния записана как

$$f(\mathbf{u}) = |f_e(\mathbf{u})| \exp\{i\eta(\mathbf{u})\}, \quad (4.23)$$

то фазовый угол  $\eta$  будет расти с увеличением  $\lambda$ , атомного номера и угла рассеяния. Для атома урана, например,  $\eta = 0,29$  рад для  $(\sin \theta)/\lambda = 0$  и  $\eta = 2,4$  рад для  $(\sin \theta)/\lambda = 1,15 \text{ \AA}^{-1}$  при  $E = 39,5$  кэВ.

Недостаточность первого борновского приближения для рассеяния электронов атомами впервые установили Шомейкер и Глаубер [350] при объяснении дифракционных интенсивностей от молекулы газа  $\text{UF}_6$ .

Позже Йённес [155] и Баниан [45] показали, что для некоторых газовых молекул приближение, при котором производится простая замена амплитуд атомного рассеяния первого борновского приближения на комплексные амплитуды (4.23), может оказаться недостаточным. Из рассмотрения приближения фазового объекта (4.14) видно, что если  $\varphi(x, y)$  является проекцией потенциального распределения для молекулы, то значения действительных и мнимых компонент (4.21) и (4.22) будут зависеть от того, перекрываются или нет атомы на проекции. Если два атома перекрываются, то их вклады в  $\Phi(u, v)$  будут удваиваться, а их вклады в члены второго и третьего порядка соответственно будут увеличиваться в 4 и 8 раз.

Эффекты, возникающие за счет перекрытия атомов на проекции, значительно более важны для твердых тел. «Псевдокинематическая» теория, предложенная Гэрни [198], в которой действительные амплитуды атомного рассеяния заменяются комплексными амплитудами атомного рассеяния кинематических формул для интенсивности, имеет очень ограниченные пределы применимости. Эта теория справедлива лишь для твердых тел, состоящих из моноатомных слоев, перпендикулярных падающему пучку. Для большинства экспериментов необходимо учитывать многократное когерентное, или динамическое, рассеяние с помощью специального теоретического подхода, который будет описан в последующих главах.

#### 4.2.5. Эффекты поглощения

Подобно тому как это имеет место при рассеянии рентгеновских лучей, наличие поглощения приводит к комплексному показателю преломления, а следовательно, к комплексному рассеивающему потенциалу для электронов. В результате поглощения выражение (4.14) преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} q(x, y) &= \exp\{-i\sigma\varphi(x, y) - \mu(x, y)\} = \\ &= \exp\{-i[\sigma\varphi(x, y) + i\mu(x, y)]\}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Тогда амплитуда атомного упругого рассеяния определяется сверткой с величиной

$$\begin{aligned} \mathcal{F} \exp \{-\mu(x, y)\} &= \delta(u, v) - \mathcal{F} [1 - \exp \{-\mu(x, y)\}] = \\ &= \delta(u, v) - M(u, v) + \frac{1}{2} \{M(u, v) * M(u, v)\} + \dots, \quad (4.25) \end{aligned}$$

где  $M(u, v)$  является фурье-преобразованием  $\mu(x, y)$ .

Таким образом, вместо заключенного в квадратные скобки выражения в (4.20) получаем

$$\begin{aligned} f_e(u, v) &= \mathcal{F} \{\sin \sigma\varphi\} + i\mathcal{F} \{\cos \sigma\varphi - 1\} - iM(u, v) - \\ &- M(u, v) * \mathcal{F} \{\sin \sigma\varphi\} - iM(u, v) * \mathcal{F} \{\cos \sigma\varphi - 1\} + \dots \quad (4.26) \end{aligned}$$

Следует заметить, что учет поглощения при представлении амплитуды атомного рассеяния в комплексной форме существенно отличается от влияния ограниченности приближения однократного рассеяния, поскольку при таком приближении объект остается чисто фазовым и не происходит каких-либо энергетических потерь.

Функция поглощения  $\mu(x, y)$ , которую можно рассматривать как проекцию трехмерной функции  $\mu(\mathbf{r})$ , вводится при любом процессе рассеяния, когда интересующее нас рассеяние не взаимодействует с ним когерентно и его удастся выделить экспериментально.

Для отдельных изолированных атомов единственный заметный вклад в поглощение возникает как следствие возбуждения электронов атомов. Электроны падающего пучка, подвергшиеся процессу неупругого рассеяния, включающему в себя такое возбуждение, будут терять энергию порядка 10 эВ; эти электроны можно отделить от упруго рассеянных электронов с помощью энергетического анализатора. Следовательно, процесс неупругого рассеяния может привести к необходимости введения в рассмотрение функции поглощения для упругого рассеяния.

В случае рентгеновских лучей основной вклад в поглощение происходит за счет возбуждения электронов внутренних оболочек атомов, и, таким образом, за исключением непосредственной близости длин волн падающего пучка и края полосы поглощения, вклад этот очень незначительно зависит от того, соединены ли атомы в молекулы или образуют жидкость или твердое тело. В случае электронов, однако, в наиболее важных процессах неупругого рассеяния принимают участие наружные электронные оболочки, и энергетические потери лежат в пределах от 0 до 50 эВ. Таким образом, коэффициенты поглощения сильно зависят от природы связи или ионизации атомов. Для твердых тел важный вклад в коэффициент поглощения создается за счет рассеяния на плазмонах, за счет обра-

зования возбужденных состояний электронов в кристалле и возбуждения колебаний решетки (фононов).

Далее, в случае рентгеновских лучей<sup>1</sup> на процессы поглощения затрачивается большая часть энергии падающих фотонов, так что они перестают вносить вклад в измеренные интенсивности. Иначе обстоит дело для электронов. Энергетические потери падающих электронов зачастую настолько малы, что их нельзя обнаружить без помощи специальных устройств, поэтому на практике во многих случаях не удается отличить упругое рассеяние от неупругого. Более того, если рассматривается лишь один вид упругого рассеяния, например только правильное брэгговское рассеяние, то другие типы упругого рассеяния так же, как и неупругое рассеяние при измерениях, можно не учитывать; они будут давать свой вклад в эффективный коэффициент поглощения<sup>2</sup>.

Следовательно, коэффициенты поглощения для рассеяния электронов будут сильно зависеть не только от природы межатомного взаимодействия, но также от типа проводимых измерений и от используемой при этом аппаратуры. Поэтому детальное обсуждение коэффициентов поглощения для рассеяния электронов отложим до гл. 12, т. е. до тех пор пока не будет рассмотрено более подробно упругое рассеяние электронов твердыми телами. Здесь же заметим лишь, что мнимая часть комплексного эффективного потенциала  $\mu(x, y)$  в выражении (4.24) обычно меньше действительной части  $\sigma\varphi(x, y)$  в 5—50 раз; появление комплексности часто можно рассматривать как отклонение от случая чисто упругого рассеяния.

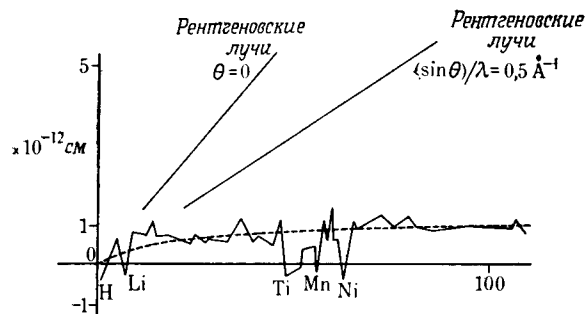
### 4.3. Нейтроны

#### 4.3.1. Амплитуды атомного рассеяния

Нейтроны, представляющие интерес для дифракционных экспериментов, — это тепловые нейтроны, находящиеся в тепловом равновесии с атомами в ядерном реакторе и имеющие, таким образом, среднюю энергию около 0,025 эВ и соответствующую длину волны около 1,5 Å. Однако пучок нейтронов, полученный из реактора, имеет довольно значительный разброс по энергиям или длинам волн. Узкий интервал длин волн для дифракционных экспериментов обычно выбирается с помощью кристаллического монохроматора или, особенно для больших длин волн, с помощью чоппера — пре-

<sup>1</sup> В достаточно толстых кристаллах. — Прим. ред.

<sup>2</sup> Автор не упоминает об интерференционных эффектах при неупругом рассеянии под большими углами (кикучи-электронограммы). — Прим. ред.



Фиг. 4.3. Изменение амплитуды атомного рассеяния для нейтронов и амплитуды атомного рассеяния для рентгеновских лучей (при определенных значениях  $(\sin \theta)/\lambda$ ) в зависимости от атомного веса [10]. Штриховая кривая отвечает рассеянию на потенциале ядер.

рываетельной установки по времени пролета нейтронов, позволяющей отбирать интервал скоростей нейтронов.

Нейтроны заметно не рассеиваются электронами. Основное взаимодействие — это взаимодействие с ядром. Мы приводим здесь результаты, первоначально полученные в рамках ядерной физики и потому носящие на себе ее отпечаток.

Поскольку размеры ядра атома намного меньше длины волны теплового нейтрона, амплитуда атомного рассеяния для нейтронов будет изотропной, не зависящей от угла рассеяния и будет представляться однозначной «длиной рассеяния»  $b$ . Величина  $b$  включает «потенциальное» рассеяние  $\xi$  на жесткой сфере соответствующего радиуса и члены «резонансного» рассеяния, возникающего за счет взаимодействия нейтрона с ядром. Формула Брейта — Вигнера для рассеяния на изолированном ядре с нулевым спином дает

$$b = \xi + \frac{1/2 \Gamma_n^{(r)}/k}{(E - E_r) + 1/2 i (\Gamma_n^{(r)} + \Gamma_a^{(r)})}, \quad (4.27)$$

где  $E_r$  — энергия резонанса,  $\Gamma_n^{(r)}$  — ширина резонанса для рассеяния нейтрона без потери энергии, а  $\Gamma_a^{(r)}$  — ширина резонанса для поглощения.

Поглощение чаще описывается с помощью сечения

$$\sigma = 4\pi b^2. \quad (4.28)$$

Из выражения (4.27) видно, что в зависимости от взаимодействия с ядром  $b$  может быть положительной или отрицательной, действительной или мнимой величиной. Как показывает эксперимент,  $b$  относительно невелика и, будучи пропорциональной радиусу ядра,

возрастает как атомный номер в степени  $1/3$ . Мнимая часть — заметная величина лишь для нескольких изотопов, таких, как изотопы бора или кадмия, которые сильно поглощают тепловые нейтроны. Для многих изотопов, включая важные случаи рассеяния на  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Mn}$  и  $^{62}\text{Ni}$ ,  $b$  является отрицательной величиной. Таблицы значений  $b$  и сечений рассеяния даны, например, Бэконом [10] и приведены в Интернациональных таблицах, т. 3. Сравнительный ход амплитуды атомного рассеяния в зависимости от атомного номера для нейтронов и рентгеновских лучей показан на фиг. 4.3.

#### 4.3.2. Ядерное спиновое рассеяние

В рассеянии нейтронов важную роль играет также ядерный спин. Для ядра со спином  $I$  должны быть определены две длины рассеяния  $b_+$  и  $b_-$ , которые соответствуют образованию составных ядер со спинами  $I + 1/2$  и  $I - 1/2$  с относительными вероятностями  $w_+$  и  $w_-$  соответственно. Для совокупности атомов или для усредненного во времени рассеяния нейтронов одним атомом оба состояния будут давать свой вклад статистически в соответствии с вероятностями  $w_+$  и  $w_-$ . Тогда в соответствии с представлениями, которые будут изложены в гл. 7, рассеяние состоит из «когерентного» рассеяния от среднего из двух состояний с сечением

$$\sigma_{\text{ког}} = 4\pi (w_+ b_+ + w_- b_-)^2 \quad (4.29)$$

и «некогерентного», возникающего за счет разности между  $\sigma$  и средним сечением

$$\sigma_{\text{неког}} = \sigma - \sigma_{\text{ког}} = 4\pi (w_+ b_+^2 + w_- b_-^2) - 4\pi (w_+ b_+ + w_- b_-)^2. \quad (4.30)$$

Сечение когерентного рассеяния представляет компоненту, приводящую к возникновению дифракционных эффектов. Сечение же некогерентного рассеяния дает вклад в однородный фон. Это особенно важно в случае водорода, для которого  $I = 1/2$ ,  $b_+ = 1,04 \times 10^{-12}$  см,  $b_- = -4,7 \cdot 10^{-12}$  см, так что  $\sigma = 81 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>, а  $\sigma_{\text{ког}} = 2 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>. Таким образом, основная часть рассеяния представляет собой «некогерентный» фон. В дальнейшем, однако, мы не будем обращать внимания на этот фон и будем рассматривать лишь те значения  $b$  и  $\sigma_{\text{ког}}$ , которые соответствуют когерентному рассеянию.

#### 4.3.3. Изотопное разупорядочение

Следующее осложнение, возникающее для совокупности атомов, — это то, что для большинства элементов атомы представляют статистические совокупности различных изотопов, либо подобные



тем, какие встречаются в природе, либо искусственно обогащенные какими-нибудь отдельными изотопами. Поскольку рассеяние нейтронов зависит от их взаимодействия с ядром, значение  $b$  может существенно меняться при переходе от одного изотопа к другому. Например,  $b$  составляет  $1,44 \cdot 10^{-12}$  см для  $^{58}\text{Ni}$ ,  $0,30 \cdot 10^{-12}$  см для  $^{60}\text{Ni}$  и  $-0,87 \cdot 10^{-12}$  см для  $^{62}\text{Ni}$ , что для встречающегося в природе Ni приводит к среднему значению  $b$ , равному  $1,03 \cdot 10^{-12}$  см.

Отметим, что в соответствии с рассмотрением статистического разброса амплитуды рассеяния, приведенным в гл. 7, для когерентных дифракционных эффектов (например, для эффектов, дающих брэгговский дифракционный максимум) эффективный фактор рассеяния дается средним значением

$$b = \sum_n \omega_n b_n, \quad (4.31)$$

где  $\omega_n$  — относительная распространенность  $n$ -го изотопа. Разница между этим средним и общим рассеянием составляет диффузный фон, интенсивность которого пропорциональна

$$I_{\text{дифф}} = I_{\text{полн}} - |b|^2 = \sum_n \omega_n b_n^2 - \sum_n \omega_n |b_n|^2. \quad (4.32)$$

#### 4.3.4. Тепловое и магнитное рассеяние

При экспериментальных исследованиях твердых тел весьма важными являются два следующих аспекта рассеяния нейтронов (они будут рассмотрены в последующих главах).

Во-первых, вследствие того что энергия падающих нейтронов приблизительно равна энергии тепловых колебаний рассеивающих атомов, изменения энергии твердого тела, связанные с возбуждением тепловых колебаний решетки или с возникновением и аннигиляцией фононов, являются весьма важными, и их можно измерять для получения информации об энергии и импульсе фононов. Можно также считать, что скорость тепловых нейтронов настолько мала, что процесс дифракции в веществе становится чувствительным к изменениям положений атомов во времени и фраунгоферова дифракционная картина будет давать информацию об относительных положениях атомов как в пространстве, так и во времени.

Во-вторых, ввиду наличия собственных спинов нейтроны могут взаимодействовать с неспаренными спинами электронов точно так же, как и с ядерными спинами. Для почти случайной ориентации спинов парамагнитного материала такое взаимодействие приводит к возникновению диффузного фона, спадающего с увеличением угла рассеяния значительно быстрее, чем в случае рентгеновских лучей. Рассеяние в этом случае производится электронами, обладающими

неспаренными спинами, которые, как правило, удерживаются на внешних электронных оболочках. Когда спины электронов имеют параллельную или антипараллельную ориентацию, как в ферромагнитных и антиферромагнитных материалах, спиновое рассеяние приводит к появлению соответствующих дифракционных максимумов. Следовательно, дифракция нейтронов становится главным методом изучения магнитных свойств материалов.

#### ЗАДАЧИ

1. Оцените величину поправки к рентгеновской амплитуде атомного рассеяния, которую следует внести из-за включения в рассмотрение членов, описывающих многократное рассеяние (например, при учете второго борновского приближения).

2. Приводит ли комптоновское рассеяние к возникновению поглощения для рентгеновских лучей? Если приводит, то оцените величину поглощения<sup>1</sup>.

3. Используя формулу Мотта, рассмотрите влияние ионизации атома на амплитуду атомного рассеяния для электронов. Что означает возникновение бесконечности? Формулы, выведенные для изолированных атомов, неприменимы к атомам в твердом теле. Попробуйте рассмотреть, как в этом случае можно учесть рассеяние ионами (после этого см. работу Дойля и Тернера [115])<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> См. примечание на стр. 86 и работу *Giardina, Merlini, Zs. Naturforsch.*, 28a, 1360 (1973), там же ссылки на другие работы. — *Прим. ред.*

<sup>2</sup> В кинематическом приближении этот вопрос рассмотрен в книге *Б. К. Вайнштейн, Структурная электронография*, изд-во АН СССР, 1956, стр. 108 и далее. — *Прим. ред.*

## Рассеяние на совокупности атомов

### 5.1. Кинематическое приближение

Первое борновское приближение для рассеяния на трехмерном распределении, известное под названием *кинематического* приближения, или приближения *однократного* рассеяния, дается уравнением (1.20). Его использование не ограничивается случаем рассеяния на отдельных атомах; это уравнение можно использовать в случае любой совокупности рассеивающей материи. Обычно мы подразумеваем при этом совокупности различных атомов, хотя для рентгеновских лучей, когда  $\varphi(\mathbf{r})$  заменяется распределением электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , изменения электронного распределения, обусловленные наличием связей, могут затруднить правильное приписывание отдельных компонент  $\rho(\mathbf{r})$  атомам. Для случая электронов, когда  $\varphi(\mathbf{r})$  в формуле (1.20) становится распределением электростатического потенциала  $\varphi(\mathbf{r})$ , такое приписывание компонент отдельным атомам может даже еще более усложниться, особенно в случае, если рассеяние включает (в обычном теоретическом приближении) возбуждение всего кристалла с переходом из одного состояния в другое, т.е. перенос электронов кристалла от одной нелокализованной волновой функции к другой. Однако эти ограничения важны лишь при специальных рассмотрениях и будут учитываться отдельно по мере необходимости.

Будем исходить из предположения, что электронная плотность совокупности атомов может быть записана как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (5.1)$$

где  $\rho_i(\mathbf{r})$  — электронная плотность, связанная с атомом с центром в точке  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ ; не обязательно считать, что эта плотность такая же, как для свободного атома. Для удобства будем использовать обозначения, принятые для дифракции рентгеновских лучей, поскольку точно такое же рассмотрение применимо для рассеяния

электронов и нейтронов в рамках приближения однократного рассеяния.

Применимость приближения однократного рассеяния предполагает, что амплитуда однократно рассеянного излучения будет очень малой по сравнению с амплитудой падающего пучка. Тогда амплитуда дважды (и многократно) рассеянного излучения будет еще меньше и ею можно пренебречь в сравнении с амплитудой однократно рассеянного излучения.

Амплитуда пучка, рассеянного в каком-либо определенном направлении, в значительной степени зависит от упорядочения в расположении атомов. Если, подобно тому как в случае рентгеновских лучей и нейтронов, взаимодействие с атомами настолько слабое, что в кристалле энергия продифрагировавшего излучения может концентрироваться в одном или двух четко определенных направлениях благодаря трехмерной дифракции прежде, чем падающий пучок успеет потерять значительную часть своей энергии, тогда можно рассматривать возможность рассеяния строго определенных пучков. Продифрагировавший пучок будет дифрагировать снова, если он проходит через другую область кристалла, которая ориентирована под правильным углом для брэгговского отражения. Это условие всегда выполняется в большом совершенном монокристалле, но его выполнение становится менее вероятным при наличии кристаллических дефектов, границ зерен и т.д. Для совершенного кристалла и сильного кристаллического отражения многократное рассеяние становится заметным для рентгеновских лучей при длине пути порядка 1 мкм. Для нейтронов необходимая длина пути в несколько раз больше. Если атомы недостаточно упорядочены, чтобы давать хорошо определенные дифрагированные пучки, то интенсивность дифрагированного излучения в любом направлении будет значительно меньше и эффекты многократного рассеяния будут соответственно менее важными.

С другой стороны, мы уже видели, что для электронов взаимодействие с атомами значительно сильнее, так что многократное рассеяние может оказаться важным при рассеянии от одного тяжелого атома. Достаточно резкие дифрагированные пучки не возникают до тех пор, пока амплитуда рассеяния не станет заметной. Следовательно, эффекты многократного рассеяния становятся важными в пределах расстояний порядка 100—200 Å для легких атомов и меньших значений для тяжелых атомов и являются почти одинаково сильными для некристаллических и кристаллических образцов.

Для любого вида излучения следует различать когерентное и некогерентное многократное рассеяние. В данном случае в соответствии с общепринятой терминологией слово *когерентное* используется не по отношению к падающему излучению, а по отношению к корреляции атомных положений, и таким образом, для фазовых соотношений рассеянного излучения. Возможно, было бы более

правильным использовать термины *скоррелированное* и *нескоррелированное* многократное рассеяние.

В одном предельном случае положения атомов в совершенном кристалле хорошо скоррелированы, так что все они могут быть связаны с определенными положениями периодической решетки. Тогда относительные фазы волн, рассеянных любыми атомами, могут быть определены однозначно, а амплитуды волн могут складываться. Скоррелированное многократное рассеяние можно тогда рассматривать как *динамическое* рассеяние.

В другом предельном случае корреляция атомных положений не выходит за пределы расстояний, необходимых для образования заметной рассеянной амплитуды. Относительные фазы волн, рассеянных строго скоррелированными группами атомов, будут изменяться случайным образом при переходе от одной группы атомов в кристалле к другой. Тогда интенсивности многократного рассеяния складываются некогерентно. Этот случай был отнесен к «многократному упругому рассеянию». Очевидно, что на практике может осуществляться некоторый промежуточный случай или комбинация промежуточных положений, так что точное описание рассеяния может оказаться очень сложным.

К счастью, для многих интересных образцов рассеяние можно описать с помощью одного из двух предельных случаев — чисто кинематической или чисто динамической дифракции или с небольшими отклонениями от этих случаев. Для других образцов физические размеры или состояние кристалличности (соответствие требованиям симметрии) зачастую можно смоделировать таким образом, чтобы упростить теорию рассеяния.

## 5.2. Прямое и обратное пространства

### 5.2.1. Распределение в обратном пространстве

Мы уже видели, что амплитуды при кинематическом рассеянии можно записывать с помощью фурье-преобразования распределения в прямом или обратном пространстве. В прямом пространстве рассматриваем положение вектора  $\mathbf{r}$  с координатами  $x, y, z$ . В обратном пространстве рассматриваем положение вектора  $\mathbf{u}$  с координатами  $u, v, w$ . Тогда, согласно терминологии, относящейся к рентгеновским лучам, распределение  $\rho(\mathbf{r})$  в прямом пространстве связано с распределением  $F(\mathbf{u})$  в обратном пространстве фурье-преобразованием

$$F(\mathbf{u}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r} \quad (5.2)$$

или

$$F(u, v, w) = \iiint \rho(x, y, z) \exp\{2\pi i(ux + vy + wz)\} dx dy dz. \quad (5.3)$$

Если распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  рассматривается как сумма распределений  $\rho_i(\mathbf{r})$ , приписанных отдельным атомам, как это было в уравнении (5.1), и если

$$f_i(\mathbf{u}) \equiv \int \rho_i(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}, \quad (5.4)$$

то фурье-преобразование уравнения (5.1) дает

$$F(\mathbf{u}) = \sum_i f_i(\mathbf{u}) \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_i\}. \quad (5.5)$$

Если далее предположить, что электронная плотность  $\rho_i(\mathbf{r})$  достаточно близка к электронной плотности изолированного свободного атома, значение  $F(\mathbf{u})$  можно найти по таблицам факторов атомного рассеяния, например в Интернациональных таблицах, т. 3.

Форму  $F(\mathbf{u})$ , соответствующую различным формам функции  $\rho(\mathbf{r})$ , можно получить обобщением на трехмерный случай формул и примеров фурье-преобразований, данных в гл. 2. Например, обобщая формулы (2.38) и (2.42), если  $\rho(\mathbf{r}) = 1$  внутри прямоугольного параллелепипеда размерами  $a, b, c$  и равно нулю вне его, получаем

$$F(\mathbf{u}) = abc \frac{\sin(\pi au)}{\pi au} \frac{\sin(\pi bv)}{\pi bv} \frac{\sin(\pi cw)}{\pi cw}. \quad (5.6)$$

Это выражение — трехмерный аналог формулы (2.42) с главным пиком высотой  $abc$  и с осциллирующим спадом по каждой оси.

Таким образом, мы определили *функцию формы и преобразование формы*, которые часто используют для описания дифракции на прямоугольных объемах вещества.

### 5.2.2. Обратная решетка

Обобщая на трехмерный случай наши результаты для дифракционной решетки, мы видим, что в соответствии с (2.51), если

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_m \sum_p \delta(x - na, y - mb, z - pc),$$

то

$$F(\mathbf{u}) = \sum_h \sum_k \sum_l \delta\left(u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}, w - \frac{l}{c}\right). \quad (5.7)$$

Таким образом, для периодической решетки в реальном пространстве с периодами  $a, b, c$  соответствующее распределение в обратном пространстве является решеткой с периодами  $a^{-1}, b^{-1}, c^{-1}$ . Это *обратная решетка* для частного случая прямоугольной системы координат.

В соответствии с (2.50) и (2.51) имеем, что если  $\rho(\mathbf{r})$  — периодическая функция, выраженная с помощью ряда Фурье

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp \left\{ -2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right\}, \quad (5.8)$$

то

$$F(\mathbf{u}) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \delta \left( u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}, w - \frac{l}{c} \right), \quad (5.9)$$

что представляет обратную решетку, в которой каждая точка имеет вес, зависящий от соответствующего фурье-коэффициента.

Для периодической функции в реальном пространстве, ограниченной прямоугольной функцией формы с размерами  $A, B, C$ , из соотношений (2.59), (5.6) и (5.9) имеем

$$F(\mathbf{u}) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \delta \left( u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}, w - \frac{l}{c} \right) * \\ * ABC \frac{\sin(\pi Au)}{\pi Au} \frac{\sin(\pi Bv)}{\pi Bv} \frac{\sin(\pi Cw)}{\pi Cw}. \quad (5.10)$$

Это выражение подразумевает, что каждая точка взвешенной обратной решетки (5.9) размыта в непрерывное распределение, даваемое преобразованием функции формы вида (5.6).

### 5.2.3. Закон Фриделя и фазовая задача

Из определений, данных в гл. 2, вытекает несколько важных соотношений.

Если эффекты поглощения незначительны, можно предположить, что  $\rho(\mathbf{r})$  является действительной функцией. Тогда

$$F(-\mathbf{u}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp \{ 2\pi i (-\mathbf{u}) \cdot \mathbf{r} \} d\mathbf{r} = \\ = \int \rho(\mathbf{r}) \exp \{ -2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} \} d\mathbf{r} = F^*(\mathbf{u}), \quad (5.11)$$

так что

$$|F(-\mathbf{u})|^2 = |F(\mathbf{u})|^2.$$

Тогда из (2.22) следует

$$|\mathcal{F}\rho(-\mathbf{r})|^2 = |\mathcal{F}\rho(\mathbf{r})|^2. \quad (5.12)$$

Поскольку интенсивность дифракции пропорциональна  $|F(\mathbf{u})|^2$ , выражение (5.12) является удобной формой закона Фриделя, согласно которому инверсия кристалла в центре симметрии не меняет дифракционных интенсивностей в кинематическом приближении.

Инверсия соотношения (5.2) дает

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{u}) \exp \{ -2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} \} d\mathbf{u}. \quad (5.13)$$

Если дифракционные амплитуды  $\psi(l, m, n)$  могут быть измерены так, чтобы можно было вывести  $F(\mathbf{u})$ , то распределение  $\rho(\mathbf{r})$  можно получить численной оценкой этого интеграла. Однако для рассматриваемых нами излучений амплитуды волн нельзя измерить. Можно зарегистрировать лишь интенсивности, которые даются выражением  $\psi\psi^*$ . Таким образом, информация об относительных фазах дифрагированных пучков утрачивается, и функцию  $\rho(\mathbf{r})$  нельзя получить непосредственно.

Для большинства экспериментальных случаев полное знание  $\rho(\mathbf{r})$  не является ни необходимым, ни желаемым, поскольку оно не включает знания относительных положений и связей всех атомов образца и представляет собой такое число данных, которое трудно обработать<sup>1</sup>. Поэтому мы переходим к такой информации, которую можно получить непосредственно из наблюдаемых интенсивностей.

### 5.3. Обобщенная функция Паттерсона

Наблюдаемые интенсивности дифрагированного излучения связаны известным образом с  $\psi\psi^*$  и, таким образом, с  $|F(\mathbf{u})|^2$ . Эта функция  $|F(\mathbf{u})|^2$ , которая иногда записывается как  $J(\mathbf{u})$ , является функцией в обратном пространстве. Это действительная положительная функция, которая, как это следует из (5.11), является центросимметричной по отношению к началу обратного пространства. Для частных случаев форма этой функции получается непосредственно из соотношений для  $F(\mathbf{u})$ , которые даются, например, уравнениями (5.6)—(5.9).

С помощью обратного преобразования Фурье можно видеть, что соответствующая функция в реальном пространстве есть

$$\mathcal{F}^{-1} \{ |F(\mathbf{u})|^2 \} \equiv P(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{R}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (5.14)$$

<sup>1</sup> Это замечание не соответствует задаче структурного анализа, которая заключается именно в определении функции  $\rho(\mathbf{r})$  в элементарной ячейке кристалла. Правильная оценка этой задачи дана во вступительном абзаце разд. 6.3.1. — Прим. ред.

Назовем эту функцию реального пространства  $P(\mathbf{r})$  обобщенной функцией Паттерсона в отличие от функции Паттерсона, которая используется в структурном анализе кристаллов и относится, как правило, только к периодическим структурам. В тех случаях, когда не может возникнуть неясности, будем называть ее просто *паттерсон*. Эта функция подобна функции Хоземана и Багчи [211]. Ее можно также назвать *самокоррелирующей функцией*, как увидим далее. Она непосредственно получается из наблюдаемых интенсивностей.

Наибольшее значение  $P(\mathbf{r})$  имеет в начале координат  $\mathbf{r} = 0$ , поскольку

$$P(0) = \int \rho^2(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \int |F(\mathbf{u})|^2 d\mathbf{u}, \quad (5.15)$$

как следует из (2.66). Функция имеет тенденцию давать относительно большие значения, когда  $\mathbf{r}$  является вектором, связывающим точки, имеющие большие значения  $\rho(\mathbf{r})$ .

Если  $\rho(\mathbf{r})$  представляет собой электронную плотность для совокупности атомов, запишем, как и ранее,

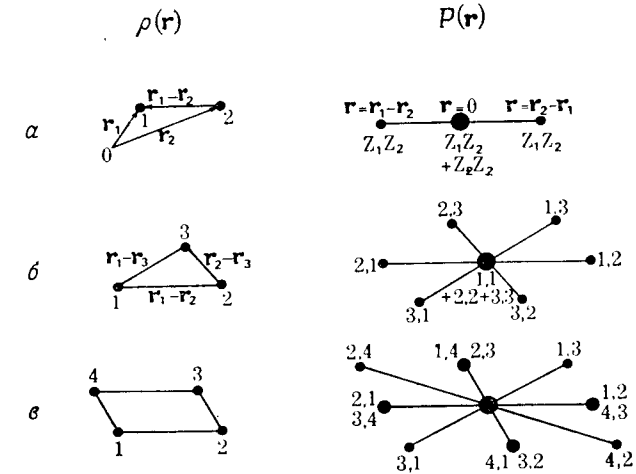
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (5.16)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) &= \sum_i \sum_j \rho_i(\mathbf{r}) * \rho_j(-\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) * \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j) = \\ &= \sum_i \sum_j [\rho_i(\mathbf{r}) * \rho_j(-\mathbf{r}) * \delta\{\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}], \quad (5.17) \end{aligned}$$

$\rho_i(\mathbf{r})$  является функцией с максимумом, которую приближенно можно представить гауссовым распределением, так что  $\int \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = Z_i$ . Свертка  $\rho_i * \rho_j$  будет представлять собой слегка уширенный пик гауссова вида с интегральным весом  $Z_i Z_j$ . Этот пик будет находиться на конце межатомного вектора  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  по отношению к началу функции  $P(\mathbf{r})$ . Идентичный пик будет находиться и на расстоянии  $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ . Таким образом,  $P(\mathbf{r})$  состоит из пиков, соответствующих всем наличным межатомным векторам. Вес каждого пика соответствует сумме всех произведений  $Z_i Z_j$  для всех пар атомов, имеющих такой межатомный вектор. Сказанное иллюстрируется фиг. 5.1 для простых двух-, трех- и четырехатомных объектов.

Пик в начале координат для функции  $P(\mathbf{r})$  соответствует всем нулевым векторам между центрами атомов



Фиг. 5.1. Диаграммы, показывающие распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  и соответствующей функции Паттерсона  $P(\mathbf{r})$ .

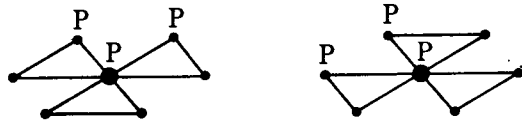
$a$  — для двух атомов, находящихся в положениях, определяемых векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ ;  $b$  — для трех атомов и  $c$  — для четырех атомов, образующих параллелограмм.

$$\delta(\mathbf{r}) * \sum_i [\rho_i(\mathbf{r}) * \rho_i(-\mathbf{r})]$$

и имеет вес  $\sum_i Z_i^2$ .

Если в рассматриваемом объекте имеются два вектора одинаковой длины и одинаково направленные, как показано на фиг. 5.1,  $a$ , то соответствующие паттерсоновские пики будут иметь удвоенную величину. Таким образом, функцию Паттерсона можно рассматривать как отображение взвешенной вероятности того, что на расстоянии  $\mathbf{r}$  друг от друга будут обнаружены два атома, причем вес будет соответствовать атомным номерам. Другими словами,  $P(\mathbf{r})$  дает вероятность того, что если любой отдельный атом берется в качестве начала координат, то на расстоянии  $\mathbf{r}$  от него будет находиться другой атом. Таким образом, эта функция по существу есть функция корреляции, дающая пространственную корреляцию электронных плотностей.

Другой подход к рассмотрению функции  $P(\mathbf{r})$  иллюстрируется фиг. 5.2, на которой функция Паттерсона для трехатомной структуры, показанной на фиг. 5.1,  $b$ , изображена двояким способом, чтобы подчеркнуть, что ее можно рассматривать как наложение *изображений* функции  $\rho(\mathbf{r})$  или ее обратной величины  $\rho(-\mathbf{r})$ . Можно проводить рассмотрение, попеременно помещая в начало координат каждый атом, а получающимся при этом изображениям при-



Фиг. 5.2. Представление функции Паттерсона для трех атомов (фиг. 5.1,б) как суперпозиций прямого и обращенного изображений объекта.

писывать весовой множитель, задаваемый атомным номером  $Z$  этого атома, находящегося в начале координат. Можно также произвести такое преобразование, при котором один из атомов  $\rho(\mathbf{r})$  попадает попеременно в каждое из атомных положений  $\rho(-\mathbf{r})$  (в точки, помеченные на фигуре буквой  $P$ ).

Для систем, составленных из большого количества  $N$  атомов, функция Паттерсона будет иметь  $N^2 - N + 1$  пиков (поскольку  $N$  пиков перекрываются в начале координат) и, таким образом, окажется слишком сложной для интерпретации<sup>1</sup>. Исключение составляет статистическая интерпретация  $P(\mathbf{r})$  как функции плотности вероятности или самокоррелирующей функции. Рассмотрим теперь несколько важных случаев для иллюстрации применения концепций, рассмотренных выше.

#### 5.4. Примеры корреляционных функций

##### 5.4.1. Ограничения за счет конечных объемов

Распределение атомов в некотором конечном объеме часто описывается с помощью произведения функции, представляющей бесконечное распределение  $\rho'(\mathbf{r})$ , и функции формы  $s(\mathbf{r})$ , т.е.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r}) s(\mathbf{r}).$$

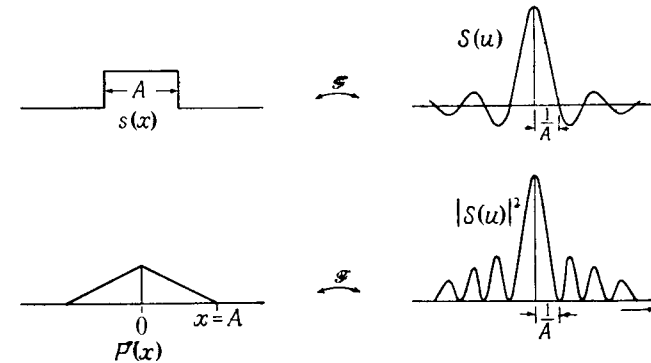
В обратном пространстве

$$F(\mathbf{u}) = F'(\mathbf{u}) * S(\mathbf{u}).$$

Если  $s(\mathbf{r})$  соответствует размерам, значительно превосходящим размеры атомов, так что по сравнению с изменениями  $F'(\mathbf{u})$ , которые нас интересуют,  $S(\mathbf{u})$  является очень острой функцией, разумным приближением будет считать, что

$$|F(\mathbf{u})|^2 = |F'(\mathbf{u})|^2 * |S(\mathbf{u})|^2. \quad (5.18)$$

<sup>1</sup> В настоящее время разработаны и совершенствуются методы расширения весьма сложных синтезов Паттерсона. — Прим. ред.



Фиг. 5.3. Схематическое изображение функции формы  $s(x)$ , соответствующей функции Паттерсона  $P(x)$  и их фурье-преобразований.

Наиболее очевидная ошибка этого приближения выявляется, если  $F'(\mathbf{u})$  меняет знак, когда  $|F'(\mathbf{u}) \times S(\mathbf{u})|^2$  имеет нулевые значения, а  $|F'(\mathbf{u})|^2 \times S(\mathbf{u})|^2$  в нуль не обращается. В этом случае  $|F'(\mathbf{u})| \times S(\mathbf{u})|^2$  будет иметь большую область значений, близких к нулевому, а область влияния (хвосты «кривых максимумов») будет иметь размеры, близкие к полуширине  $S(\mathbf{u})$ .

Фурье-преобразование выражения (5.18) для реального пространства приводит к представлению  $P(\mathbf{r})$  в виде

$$P(\mathbf{r}) = P'(\mathbf{r}) [s(\mathbf{r}) * s(-\mathbf{r})], \quad (5.19)$$

т.е. влияние пространственной ограниченности образца находит свое выражение в том, что функция Паттерсона для бесконечного кристалла («паттерсон» на «единицу объема») умножается на самосвертку преобразования формы. В одномерном случае если  $s(x)$  — функция щели, задаваемая выражением

$$s(x) = \begin{cases} 1, & \text{когда } |x| \leq A/2, \\ 0, & \text{когда } |x| > A/2, \end{cases}$$

то

$$s(x) * s(x) = \begin{cases} x + A, & \text{если } -A < x < 0, \\ A - x, & \text{если } 0 < x < A, \\ 0 & \text{в остальных случаях,} \end{cases}$$

что является фурье-преобразованием  $|S(\mathbf{u})|^2$  (фиг. 5.3).

Подобно этому в трехмерном случае, если образец представляет собой прямоугольный блок, ограниченный плоскостями  $x = \pm A/2$ ,  $y = \pm B/2$ ,  $z = \pm C/2$ , где размеры  $A$ ,  $B$ ,  $C$  значительно превосходят размеры рассматриваемых групп атомов, паттерсон

на единицу объема умножается на величину  $ABC = V$  в начале координат и линейно уменьшается до нуля на расстоянии  $A$  в направлении  $x$ , на расстоянии  $B$  в направлении  $y$  и на расстоянии  $C$  в направлении  $z$ , так что ни один межатомный вектор не может иметь компоненты  $x, y, z$ , превышающие значения  $A, B, C$ .

Обычно, исходя из условия, что  $A, B$  и  $C$  много больше любого рассматриваемого межатомного вектора, функцией свертки формы пренебрегают или опускают ее.

#### 5.4.2. Конечные кристаллы

В качестве простой модели рассмотрим кристалл, имеющий один атом в прямоугольной элементарной ячейке с осями  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ . Кристалл имеет размеры  $A = N_1 a, B = N_2 b, C = N_3 c$  и соответственно может быть представлен выражением

$$[\rho_0(\mathbf{r}) * \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] s(\mathbf{r}), \quad (5.20)$$

где  $s(\mathbf{r})$  — функция формы, которая отвечает размерам  $A, B, C$ , а  $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$ . Тогда в случае фиг. 5.1, а функцию Паттерсона можно записать следующим образом:

$$P(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) * \rho_0(-\mathbf{r}) * \left[ \sum_n \sum_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m) \right] * [s(\mathbf{r}) * s(-\mathbf{r})], \quad (5.21)$$

или

$$P(\mathbf{r}) = N \rho_0(\mathbf{r}) * \rho_0(-\mathbf{r}) * \left[ \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right] [s(\mathbf{r}) * s(-\mathbf{r})], \quad (5.22)$$

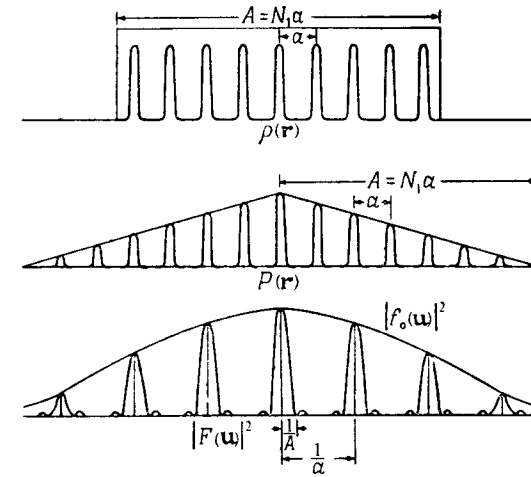
поскольку свертка двух наборов  $N$  дельта-функций дает  $N$  раз набор всех векторов между точками решетки, помноженных на свертку формы, как показано для одномерного случая на фиг. 5.4.

Тогда фурье-преобразование (5.22) дает соответствующее распределение в обратном пространстве:

$$|F(\mathbf{u})|^2 = N |f_0(\mathbf{u})|^2 \sum_{h,k,l} \delta\left(u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}, w - \frac{l}{c}\right) * |S(\mathbf{u})|^2, \quad (5.23)$$

что отвечает обратной решетке с периодами  $a^{-1}, b^{-1}, c^{-1}$  и узлами, вес которых задан функцией  $|f_0(\mathbf{u})|^2$ , причем каждый узел «размазан» сверткой с функцией

$$|S(\mathbf{u})|^2 = A^2 B^2 C^2 \frac{\sin^2(\pi A u)}{(\pi A u)^2} \frac{\sin^2(\pi B v)}{(\pi B v)^2} \frac{\sin^2(\pi C w)}{(\pi C w)^2}, \quad (5.24)$$



Фиг. 5.4. Представление конечного кристалла как произведения периодического объекта и функции формы, а также соответствующей функции Паттерсона и ее фурье-преобразования.

которая является квадратом функции (5.6).

Этот случай отвечает наиболее совершенному упорядочению атомов в некотором конечном объеме с корреляционной функцией атомных положений, ограниченной только корреляцией формы. Между данным случаем и случаем идеального газа, когда упорядочение минимально, существует много промежуточных стадий упорядочения. В последующих главах будет рассмотрено несколько примеров промежуточных степеней порядка, в частности близких к случаю совершенного кристалла.

## 5.5. Корреляция в пространстве и во времени

### 5.5.1. Четырехмерная функция Паттерсона

Понятие функции Паттерсона, которая является корреляционной функцией для распределения электронной плотности в пространстве, можно обобщить так, чтобы она включала корреляции во времени. Когда мы имеем в виду только пространственное распределение, то нас интересует следующее: какова вероятность того, что какой-либо атом будет находиться на расстоянии  $\mathbf{r}$  от данного атома? Подобно этому мы можем спросить: если в момент времени 0 какой-либо атом находится в точке  $\mathbf{g}$ , то какова вероятность того,

что какой-либо атом будет находиться в этой точке (или в любой другой точке) через промежуток времени  $t$ ?

Функция, которая включает в себя такие корреляции, является четырехмерной функцией Паттерсона

$$P(\mathbf{r}, t) \equiv \int \rho(\mathbf{R}, T) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}, t + T) d\mathbf{R}dT = \\ = \rho(\mathbf{r}, t) * \rho(-\mathbf{r}, -t). \quad (5.25)$$

Фурье-преобразование дает некоторую функцию в четырехмерном обратном пространстве. Преобразование по отношению к времени в соответствии с уравнением (2.31) дает функцию частоты, поэтому запишем следующее:

$$|F(\mathbf{u}, \nu)|^2 = \int \int P(\mathbf{r}, t) \exp\{2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r} + \nu t)\} d\mathbf{r}dt. \quad (5.26)$$

Точно так же, как в случае пространственных соотношений, вектор  $\mathbf{u}$  связан с вектором  $\mathbf{q}$  дифракционного эксперимента и дает изменения волнового вектора  $\mathbf{k}$  или импульса  $\hbar\mathbf{k}$ , так что  $\nu$  зависит от изменения частоты падающего излучения или от изменения энергии  $\hbar\nu$  падающих фотонов (или частиц).

Такой формализм, введенный ван Хове [212], имеет особое значение для дифракции нейтронов, когда можно измерить изменение как импульса, так и энергии падающих нейтронов. При рассеянии на кристалле, атомы которого совершают тепловые колебания, или, более точно, на кристалле, имеющем некоторое распределение фононов, можно определить как импульсы, так и энергии фононов.

### 5.5.2. Частные случаи

Несколько частных случаев взяты для иллюстрации свойств и соотношений функции  $P(\mathbf{r}, t)$ . Для точки  $\mathbf{r} = 0$  имеем

$$P(0, t) = \int \int \rho(\mathbf{R}, t) \rho(\mathbf{R}, t + T) d\mathbf{R}dT. \quad (5.27)$$

Интеграл по  $T$  дает вероятность того, что если имеется атом в точке  $\mathbf{R}$  в момент времени 0, то в точке  $\mathbf{R}$  будет находиться атом и в момент времени  $t$ ; эта вероятность усреднена по всем точкам  $\mathbf{R}$ . Выражение (5.27) дает указания, относящиеся к скорости диффузии атомов из их начальных положений.

Для чисто упругого рассеяния частота падающего излучения не меняется, так что  $\nu = 0$ . Тогда интересующая нас функция в обратном пространстве имеет вид

$$|F(\mathbf{u}, 0)|^2 = \int \int P(\mathbf{r}, t) \exp\{2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r})\} d\mathbf{r}dt = \\ = \int \left[ \int P(\mathbf{r}, t) dt \right] \exp\{2\pi i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (5.28)$$

Следовательно, сечение четырехмерного распределения в обратном пространстве,  $\nu = 0$ , соответствует фурье-преобразованию усредненной во времени четырехмерной функции Паттерсона.

Если проводятся измерения, при которых интенсивности рассеянного излучения для всех энергий складываются вместе, то интересующая нас функция обратного пространства имеет вид

$$\int |F(\mathbf{u}, \nu)|^2 d\nu = \int \int P(\mathbf{r}, t) \exp\{2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r})\} \delta(t) d\mathbf{r}dt = \\ = \int P(\mathbf{r}, 0) \exp\{2\pi i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (5.29)$$

Следовательно, полная рассеянная интенсивность (для упругого и неупругого рассеяния) связана с  $P(\mathbf{r}, 0)$ , что дает корреляции атомных положений независимой от времени, т. е. соответствует сумме всех корреляционных функций для мгновенных «картин» атомной конфигурации.

Выражения, подобные (5.28), в такой форме, однако, неудовлетворительны, поскольку они приводят к бесконечности. Если  $P(\mathbf{r}, t)$  относится к системе, которая постоянна или периодически повторяется во времени, то интеграл  $\int P(\mathbf{r}, t) dt$  будет бесконечным. Такой неудовлетворительный результат является следствием того, что мы не описали экспериментальную систему адекватно.

Интенсивности всегда измеряют с помощью приборов с конечным разрешением. Конечное энергетическое разрешение можно учесть, заменив  $|F(\mathbf{u}, \nu)|^2$ , например, на величину

$$|F(\mathbf{u}, \nu)|^2 * (\pi M^2)^{-1/2} \exp\{-\nu^2/M^2\},$$

где  $M$  — мера интервала используемых частот. Тогда фурье-преобразование такой функции имеет вид

$$P(\mathbf{r}, t) \exp\{-2\pi^2 M^2 t^2\}.$$

В таком случае измерение интенсивностей для всех значений  $\nu$  отвечает пределу  $M \rightarrow \infty$ , что с помощью фурье-преобразования приводит к  $P(\mathbf{r}, 0)$ .

В другом пределе, когда  $M \rightarrow 0$ , мы возвращаемся к идеальному случаю измерения  $|F(\mathbf{u}, \nu)|^2$  и получаем  $P(\mathbf{r}, t)$  с помощью фурье-преобразования.

При измерениях в случае почти упругого рассеяния необходимо отобрать небольшой интервал частот вблизи начала координат:



$$\int |F(u, V)|^2 \exp\{-V^2/M^2\} dV.$$

Фурье-преобразование этого выражения имеет вид

$$P(\mathbf{r}, t) \propto (\pi^{1/2}M) \exp\{-2\pi^2 M^2 t^2\}.$$

В предельном случае  $M \rightarrow 0$ , соответствующем чисто упругому рассеянию, этот интеграл стремится к  $\langle P(\mathbf{r}, t) \rangle_t$ , т.е. к среднему по времени от  $P(\mathbf{r}, t)$ , поскольку  $P(\mathbf{r}, t)$  свертывается с функцией, полуширина максимума которой стремится к бесконечности, а интегральное значение всегда равно единице.

В последующем мы не станем усложнять математический аппарат этими более сложными формулировками, однако будем иметь в виду, что этим путем можно обойти трудности, возникающие из-за использования весьма упрощенных выражений.

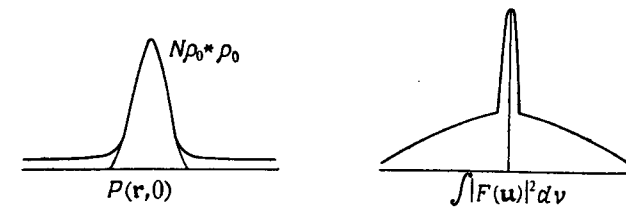
### 5.5.3. Идеальные одноатомные газы и жидкости

Рассмотрим идеализированный случай  $N$  невзаимодействующих атомов, содержащихся в объеме  $V$ , причем распределение атомных положений полностью случайное, т.е. никакой корреляции между положениями атомных центров, за исключением ограничений, накладываемых конечным объемом, не существует. Каждый атом имеет распределение электронной плотности  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Обычным практическим ограничением, согласно которому электронные оболочки отдельных атомов не могут заметно перекрываться, мы пренебрегаем.

Форму функции Паттерсона  $P(\mathbf{r}, t)$  можно написать сразу же. Функция мгновенной корреляции  $P(\mathbf{r}, 0)$  будет иметь пик в начале координат, который дается выражением  $N\rho_0(\mathbf{r}) \propto \rho_0(\mathbf{r})$ . Для любого вектора ненулевой длины вероятность нахождения какого-либо атома на расстоянии этого вектора от данного атома всегда одна и та же, значение ее зависит только от плотности газа или жидкости, не считая влияния конечного объема, обсуждавшегося ранее в разд. 5.4.1. Следовательно, всюду, за исключением области вблизи точки  $\mathbf{r} = 0$ , в качестве разумного приближения можно записать

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, 0) &= \frac{N}{V} \int \{\rho_0(\mathbf{r}) \propto \rho_0(\mathbf{r})\} d\mathbf{r} [s(\mathbf{r}) \propto s(\mathbf{r})] = \\ &= Z^2 \frac{N}{V} [s(\mathbf{r}) \propto s(-\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Тогда  $P(\mathbf{r}, 0)$  имеет форму, показанную на фиг. 5.5. Эту функцию можно получить из распределения рассеивающей способности для всех энергий  $\int |F(\mathbf{u}, \nu)|^2 d\nu$ ; она представляет собой пик в центре.



Фиг. 5.5. Функция мгновенной корреляции  $P(\mathbf{r}, 0)$  для идеального одноатомного газа и соответствующее распределение в обратном пространстве.

возникающий из преобразования Фурье (5.30), плюс  $N|f_0(\mathbf{u})|^2$ , возникающий за счет начального пика функции  $P(\mathbf{r}, 0)$ . Таким образом, в данном случае рассеяние будет в  $N$  раз сильнее рассеяния от одного атома.

Корреляционная функция  $P(\mathbf{r}, t)$  для  $\mathbf{r}, t$ , не равных нулю, будет такой же. Для  $\mathbf{r} = 0$  значение  $P(0, t)$  даст вероятность того, что если какой-либо атом находится в какой-то точке в момент времени, равный 0, то в этой же точке будет находиться какой-либо атом и в момент времени  $t$ . Скорость, с которой  $P(0, t)$  приближается к этому случайному значению, будет зависеть от средней скорости атома или от коэффициента самодиффузии.

Более формально и обобщенно функцию электронной плотности можно записать как

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}) \propto g(\mathbf{r}, t),$$

где

$$g(\mathbf{r}, t) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n(t)). \quad (5.31)$$

Таким образом,  $g(\mathbf{r}, t)$  — функция распределения, т.е. набор дельта-функций, описывающих положения центров атомов в пространстве и во времени. Тогда

$$P(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}) \propto \rho_0(-\mathbf{r}) \propto g(\mathbf{r}, t) \propto g(-\mathbf{r}, -t). \quad (5.32)$$

Свертки вычисляются для времени и пространства. Поскольку  $\rho_0(\mathbf{r})$  не зависит от времени, первая свертка имеет вид

$$\int \int \rho_0(\mathbf{R}) \rho_0(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{R} dT,$$

где нормировочный множитель следует вводить, как ранее, так, чтобы интеграл  $\int dT$  не давал бесконечности. Свертка функции распределения

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = g(\mathbf{r}, t) \propto g(-\mathbf{r}, -t)$$

дает вероятность того, что при наличии атома в положении с центром в  $\mathbf{r} = 0$  в момент времени  $t = 0$  в положении с центром в  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$  также будет находиться какой-либо атом. Если число атомов очень велико,  $\mathcal{S}(\mathbf{r}, t)$  можно рассматривать как непрерывную функцию.

В таком дифракционном эксперименте, в котором все частоты регистрируются с равной чувствительностью, в результате измерений получаем  $\int |F(\mathbf{u}, \nu)|^2 d\nu$ , а отсюда можно получить  $P(\mathbf{r}, 0)$ , которая зависит от

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(\mathbf{r}, 0) &= [g(\mathbf{r}, t) * g(-\mathbf{r}, -t)]_{t=0} = \\ &= \int g(\mathbf{R}, t) g(\mathbf{r} + \mathbf{R}, T) d\mathbf{R} dT = \langle g(\mathbf{r}, t) * g(-\mathbf{r}, -t) \rangle_t. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Эта величина является усредненной во времени функцией мгновенного распределения Паттерсона.

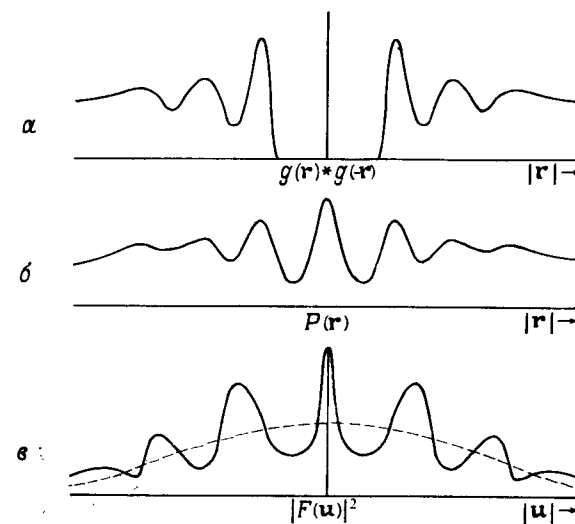
Если  $|F(\mathbf{u}, 0)|^2$  — интенсивность при чисто упругом рассеянии, то она дает интеграл  $\int P(\mathbf{r}, t) dt$ , зависящий от

$$\begin{aligned} \int \mathcal{S}(\mathbf{r}, t) dt &= \int \int g(\mathbf{R}, T) g(\mathbf{r} + \mathbf{R}, t + T) dt dT d\mathbf{R} = \\ &= \int \langle g(\mathbf{R}, t) \rangle_t \langle g(\mathbf{r} + \mathbf{R}, t) \rangle_t d\mathbf{R} = \langle g(\mathbf{r}, t) \rangle_t * \langle g(-\mathbf{r}, -t) \rangle_t. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Выражение (5.34) является самосверткой среднего по времени от функции распределения.

#### 5.5.4. Реальные одноатомные газы и жидкости

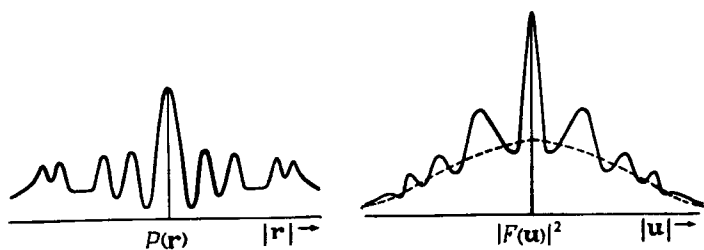
Существенная разница между выражениями (5.33) и (5.34) появляется в случае, если вводится ограничение, состоящее в том, что атомы не могут заметно перекрываться, т. е. что в данный момент времени  $t$  распределение Паттерсона  $g(\mathbf{r}, t) * g(-\mathbf{r}, -t)$ , а следовательно, в общем случае  $\mathcal{S}(\mathbf{r}, 0)$  не могут содержать никаких точек в интервале от  $|\mathbf{r}| = 0$  до  $|\mathbf{r}| = 2r_0$ , где  $r_0$  — эффективный радиус атома. При  $|\mathbf{r}| > 2r_0$  функция  $\mathcal{S}(\mathbf{r}, 0)$  будет иметь некоторые флуктуации, поскольку атомы обычно испытывают взаимное притяжение. Будет наблюдаться тенденция к появлению избытка атомов на минимальных возможных расстояниях (расстояниях «ближайших соседей»); тогда возникает ощутимая, но менее заметная тенденция того, что атомы, особенно в жидкостях, будут появляться на расстояниях до вторых, третьих и т. д. ближайших соседей, так что  $\mathcal{S}(\mathbf{r}, 0)$  будет иметь форму, показанную для одномерного случая на фиг. 5.6, а, с дельта-функцией в начале координат. Функция  $P(\mathbf{r}, 0)$  тогда будет иметь форму, показанную на фиг. 5.6, б, а распределение рассеивающей способности будет осциллировать с увеличением  $|\mathbf{u}|$ , как показано на фиг. 5.6, в.



Фиг. 5.6. Схематические изображения, показывающие форму распределения Паттерсона (а), действительной функции Паттерсона (б) и распределения рассеивающей способности для реального одноатомного газа или жидкости (в).

С другой стороны, в случае чисто упругого рассеяния  $|F(\mathbf{u}, 0)|^2$  получается из самосвертки усредненной во времени функции распределения  $\langle g(\mathbf{r}, t) \rangle_t$ . Однако, поскольку все атомы находятся в движении, а все положения для какого-либо атома равновероятны, эта усредненная функция распределения постоянна в пределах объема данной системы. Тогда свертка (5.34) и интеграл  $\int P(\mathbf{r}, t) dt$  также будут постоянными, умноженными на свертку функции формы  $[s(\mathbf{r}) * s(-\mathbf{r})]$ . Следовательно, чисто упругому рассеянию отвечает лишь один резкий пик  $|S(\mathbf{u})|^2$ .

Таким образом, мы приходим к заключению, что, кроме резкого центрального пика при угле, равном нулю, все получающиеся дифрагированные интенсивности обязаны неупругому рассеянию. Для случая дифракции рентгеновских лучей или электронов это в какой-то мере академическая точка зрения, поскольку скорость затухания  $P(0, t)$  со временем соответствует больцмановскому распределению скоростей атомов для обычных температур и средних энергий атомов порядка  $kT$  ( $\approx 0,02$  эВ). Энергетические изменения такого порядка для падающего излучения не обнаруживаются, и обычные измерения будут отражать функцию Паттерсона  $P(\mathbf{r}, 0)$ , которая дается формулой (5.33). Однако в случае дифракции нейтронов подобные изменения энергии или частоты доступны измерению,



Фиг. 5.7. Схематическое изображение функции Паттерсона для молекулярного газа и соответствующего изменения рассеивающей способности в обратном пространстве.

что может приблизить нас к случаю, представленному выражением (5.34).

Картина усложняется, если рассматривать газы или жидкости, состоящие из молекул. Тогда вместо  $\rho_0(\mathbf{r})$  для одного атома мы должны рассматривать  $\rho_0(\mathbf{r}, \theta_n, \varphi_n)$ , где углы  $\theta_n, \varphi_n$  определяют ориентацию молекулы и зависят от времени. Полная рассеянная интенсивность тогда соответствует среднему во времени от мгновенных функций Паттерсона:

$$P(\mathbf{r}, 0) = \left\langle \sum_n \sum_m \rho_0(\mathbf{r}, \theta_n, \varphi_n) * \rho_0(-\mathbf{r}, \theta_m, \varphi_m) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n + \mathbf{r}_m) \right\rangle_t. \quad (5.35)$$

Если в качестве первого приближения можно предположить, что относительные положения центров всех молекул полностью случайны, то все эти члены при  $n \neq m$  дают лишь непрерывный гладкий фон, а функция Паттерсона будет такой же, как и для одноатомного газа, за исключением того, что начальный пик будет иметь величину

$$\left\langle \sum_n \rho_0(\mathbf{r}, \theta_n, \varphi_n) * \rho_0(-\mathbf{r}, \theta_n, \varphi_n) \right\rangle_t.$$

Для каждой ориентации  $\theta_n, \varphi_n$  функция  $P(\mathbf{r}, 0)$  содержит набор пиков, соответствующих межатомным векторам внутри молекулы. Суммирование по  $n$  и усреднение во времени воспроизведет этот набор пиков во всех возможных ориентациях вокруг начала координат с равной вероятностью. Тогда радиальное распределение  $P(\mathbf{r}, 0)$  будет содержать набор пиков, соответствующих межатомному вектору в соответствии с фиг. 5.7, а, а функция интенсивности даст соответственно флуктуации от гладкой кривой  $N|f_0(\mathbf{u})|^2$  (фиг. 5.7, б)

В том же духе, но более подробно и полно дифракция на жидкостях обсуждается в работе Гинье [172].

### 5.5.5. Атом водорода

При рассмотрении квантовых процессов возбуждения рассеивающего объекта требуется значительная осторожность, и простые классические рассуждения, использовавшиеся ранее, оказываются не всегда применимы [382]. Однако прямое использование вышеизложенной теории дает адекватное рассмотрение в одном случае — при рассеянии рентгеновских лучей атомом водорода, т.е. электроном атома водорода. Для этого электрона  $P(\mathbf{r}, 0)$  является дельта-функцией в начале координат, поскольку все мгновенные картины показывают единственную точку, один электрон. Тогда полное рассеяние (в квадратных электронных единицах) дается выражением

$$\int |F(\mathbf{u}, \nu)|^2 d\nu = 1.$$

Для упругого рассеяния рассматриваем

$$\int P(\mathbf{r}, t) dt = \rho_e(\mathbf{r}) * \rho_e(-\mathbf{r}),$$

где  $\rho_e(\mathbf{r})$  — усредненное во времени распределение положения электрона, или функции электронной плотности для электрона атома водорода. В обратном пространстве

$$|F(\mathbf{u}, 0)|^2 = f_e^2(\mathbf{u}). \quad (5.36)$$

Неупругое (комптоновское) рассеяние дается тогда разностью между полным и упругим рассеянием как

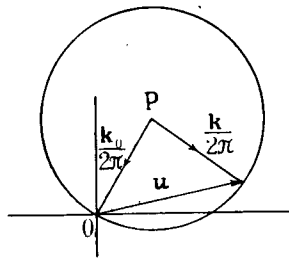
$$1 - f_e^2(\mathbf{u}) \quad (5.37)$$

в соответствии с полученным нами результатом в уравнении (4.7).

Использование рассмотренного формализма для случая рассеяния нейтронов фононами будет дано в гл. 12.

## 5.6. Интенсивности и геометрия дифракции

Мы установили, что амплитуды рассеяния при кинематическом упругом рассеянии и интенсивности, полученные при рассеянии рентгеновских лучей на распределении электронной плотности, можно связать с распределениями в обратном пространстве, которые даются фурье-преобразованиями функций  $\rho(\mathbf{r})$  или  $P(\mathbf{r})$ . Теперь мы покажем, как из распределений в обратном пространстве можно получить амплитуды или интенсивности для конкретных экспериментальных условий. Для этого есть две возможности: либо выразить амплитуды рассеяния через распределение в обратном простран-



Фиг. 5.8. Построение сферы Эвальда.

стве  $F(\mathbf{u})$ , либо выразить интенсивности через распределение  $|F(\mathbf{u})|^2$ , которое можно назвать распределением рассеивающей способности. Мы выберем второй путь, поскольку он более подходит для обычных дифракционных экспериментов, когда измеряются либо интенсивности, либо потоки энергии.

На основании уравнений (1.20) и (1.21) амплитуда рассеяния дается в асимптотическом приближении большого значения  $R$  как функция от  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ :

$$\psi(\mathbf{q}) = -\frac{\mu}{4\pi} \int \varphi(\mathbf{r}) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (5.38)$$

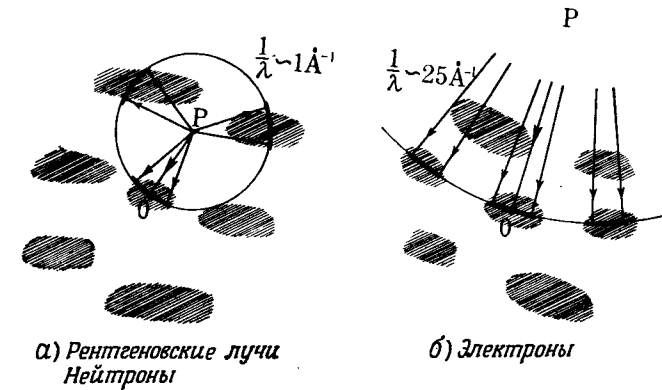
Используя подходящие единицы и полагая  $\mathbf{q} = -2\pi\mathbf{u}$ , имеем  $\psi(\mathbf{q}) = F(\mathbf{u})$  [см. (5.2)]; интенсивность при этом будет иметь вид

$$I(\mathbf{q}) = \psi\psi^*(\mathbf{q}) = \int P(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}. \quad (5.39)$$

Таким образом, для монохроматического пучка, падающего в направлении, определяемом волновым вектором  $\mathbf{k}_0$ , интенсивность при упругом рассеянии в направлении, определяемом волновым вектором  $\mathbf{k}$ , будет равна значению функции  $|F(\mathbf{u})|^2$  в обратном пространстве в положении, определяемом вектором  $\mathbf{u} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)/2\pi$ .

Это соотношение следует из построения сферы Эвальда в обратном пространстве (фиг. 5.8). Из точки  $P$  в начале координат обратного пространства  $O$  проводится вектор длиной  $\lambda^{-1}$  ( $=|\mathbf{k}_0|/2\pi$ ) в направлении  $\mathbf{k}_0$ . Затем вокруг точки  $P$  как вокруг центра проводится сфера радиусом  $\lambda^{-1}$ . Для любой точки  $\mathbf{u}$  на сфере радиус-вектор, проведенный из точки  $P$  (длиной  $\lambda^{-1}$ ), дает направление рассеянного пучка  $\mathbf{k}$ , так что  $\mathbf{u} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)/2\pi$ . Интенсивность этого рассеянного пучка будет  $|F(\mathbf{u})|^2$ . Таким образом, построение сферы Эвальда дает направления и интенсивности всех рассеянных пучков для данного направления падающего пучка.

Если функция  $|F(\mathbf{u})|^2$  изотропна, ее ориентация в обратном пространстве определяется через ориентацию  $P(\mathbf{r})$  в реальном простран-



Фиг. 5.9. Сравнение масштабов сферы Эвальда для рентгеновских лучей, нейтронов и электронов относительно обычных распределений рассеивающих способностей.

стве. Вращение образца в реальном пространстве приводит к соответствующему вращению распределения рассеивающей способности  $|F(\mathbf{u})|^2$  в обратном пространстве. При фиксированном направлении падающего пучка интенсивности рассеяния изменяются по мере того, как области с различной рассеивающей способностью вращаются, проходя через сферу Эвальда. Естественно, точно в такой же последовательности интенсивности будут получаться, если распределение  $|F(\mathbf{u})|^2$  остается неподвижным, а сфера Эвальда вращается в обратном направлении, т.е. если образец неподвижен и меняется направление падающего пучка.

Вид полученной дифракционной картины будет зависеть от геометрии регистрирующей системы и длины волны излучения. Функция  $|F(\mathbf{u})|^2$  будет в среднем уменьшаться в зависимости от квадрата амплитуды атомного рассеяния  $|f(\mathbf{u})|^2$ . Если средний радиус атома берется порядка  $0,5 \text{ \AA}$ , то полуширина распределения  $|f(\mathbf{u})|^2$  будет порядка  $2 \text{ \AA}^{-1}$ , а интервал значений  $|\mathbf{u}|$ , обычно представляющих интерес, будет в несколько раз больше этого значения: примерно до  $5 \text{ \AA}^{-1}$ .

При дифракции рентгеновских лучей и нейтронов длины волн порядка  $1 \text{ \AA}$ , так что диаметр сферы Эвальда будет  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . В этом случае необходима регистрация рассеяния при всех углах от  $0$  до  $\pi$ , что отвечает полной величине пересечения сферы с графиком функции  $|F(\mathbf{u})|^2$ , как показано на фиг. 5.9, а. При фоторегистрации обычно используют цилиндрическую пленку; образец располагают на ее оси. При электронной регистрации с помощью счетчиков фотонов или частиц используют гониометрический столик, позво-

ляющий детектору поворачиваться на сколь угодно большие углы отражения.

При дифракции электронов с длиной волны порядка  $0,04 \text{ \AA}$  диаметр сферы Эвальда будет составлять  $50 \text{ \AA}^{-1}$ . На такой сфере интерес будет представлять только маленькая область радиусом  $5 \text{ \AA}^{-1}$  вокруг начала координат обратного пространства, а рассеяние будет происходить преимущественно под малыми углами, как показано на фиг. 5.9, б. Дифракционную картину можно регистрировать на плоской пластинке или пленке, помещенной перпендикулярно падающему пучку на некотором расстоянии за образцом; она будет представлять собой почти плоское сечение распределения рассеивающей способности в обратном пространстве.

Таким путем, казалось бы, можно получать интенсивности для данного излучения и для данной геометрии эксперимента при рассеянии на любой системе, для которой можно вывести или постулировать функцию Паттерсона. Однако до сих пор мы обсуждали идеализированный случай плоских и монохроматических волн. Чтобы приблизиться к реальным условиям эксперимента, это рассмотрение нужно расширить.

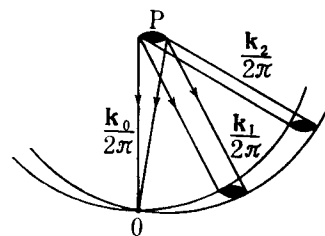
## 5.7. Практические примеры

### 5.7.1. Конечные источники и детекторы

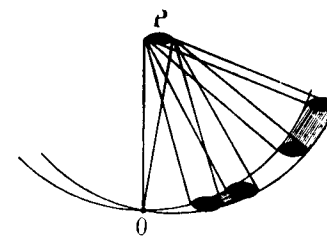
В экспериментах с дифракцией рентгеновских лучей конечный размер источника излучения приводит к тому, что угол сходимости (угловая ширина) падающего пучка в любой точке образца составляет величину порядка  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  рад. Интенсивность при этом не обязательно однородна в указанном интервале углов. При дифракции нейтронов угловая ширина часто задается значениями, которые больше указанных величин, поскольку интенсивность источника низкая<sup>1</sup>. В случае дифракции электронов угловую ширину можно значительно уменьшить, хотя она и достигает  $10^{-3}$  рад, когда образец помещен в магнитное поле объектива электронного микроскопа при использовании микродифракции (см. гл. 13).

Такая угловая ширина падающего пучка изменяет картину сферы Эвальда в обратном пространстве, как показано на фиг. 5.10. Так как направления падающих лучей изображаются векторами  $\mathbf{k}_0$ , направленными к началу координат обратной решетки  $O$ , исходные точки  $P$  распределены по диску, имеющему форму у источ-

<sup>1</sup> Рентгеновское излучение циклотронов, входящее в практику исследований, характеризуется большой интенсивностью и малой расходимостью. См., например, работу: *M. Hart, Proc. Roy. Soc., A346, 1 (1975)*. — *Прим. ред.*



Фиг. 5.10. Влияние конечных размеров источника на размывание сферы Эвальда в область переменной толщины, ограниченную двумя сферами.



Фиг. 5.11. Одновременное действие конечных размеров источника и конечных размеров апертуры детектора на определение рассеивающих объемов в обратном пространстве, по которому интегрируется рассеивающая способность.

ника, а относительные веса точек даются распределением интенсивности источника. Каждой точке этого диска будет соответствовать своя определенным образом ориентированная сфера Эвальда, так что можно представить себе, что сфера Эвальда как бы утолщается, превращаясь в сферическую оболочку, толщина которой изменяется в зависимости от расстояния от начала координат  $O$ .

Для данного направления дифрагированного луча векторы  $\mathbf{k}/2\pi$ , проведенные от диска источника в точку  $P$  к соответствующей сфере Эвальда, определяют сечение оболочки Эвальда в форме диска. Мы можем назвать его *рассеивающим диском*. Тогда полную интенсивность, рассеянную в направлении  $\mathbf{k}$ , можно получить, интегрируя  $|F(\mathbf{u})|^2$  по этому рассеивающему диску с учетом весового множителя, соответствующего интенсивности диска источника в точке  $P$ . Очевидно, что размер и форма рассеивающего диска будут меняться в зависимости от угла рассеяния, так что их влияние на интенсивности нельзя представить с помощью простой свертки некоторой функции формы с функцией  $|F(\mathbf{u})|^2$ , за исключением случая, когда все рассеивающие углы малы, как это имеет место при дифракции электронов.

При фотографической регистрации дифракционной картины разрешение фотопленки или фотопластинки обычно достаточно для того, чтобы можно было зарегистрировать направление каждого интересующего нас дифрагированного луча. При регистрации с помощью счетчиков детектор обычно регистрирует лишь конечный угловой интервал дифрагированных пучков от каждой точки образца. Для каждого направления падающего пучка интенсивность

дифракции будет зависеть от значения, отвечающего не одной точке на сфере Эвальда, а конечной области на ней. Принимая во внимание сказанное, а также учитывая размеры источника (фиг. 5.11), мы можем считать, что интенсивность, которая регистрируется при любой установке кристалла и детектора, будет отвечать некоторому объему обратного пространства. Как размер, так и форма этого *рассеивающего объема* будут изменяться при изменении угла рассеяния.

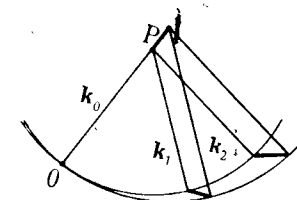
### 5.7.2. Разброс длин волн

Дальнейшее усложнение возникает в связи с наличием конечного интервала длин волн для каждого реального источника. Для рентгеновских лучей естественная полуширина линий характеристического излучения имеет порядок  $10^{-4}\lambda$  или больше. При дифракции нейтронов, поскольку используемое излучение выбирается из широкого распределения белого излучения, интервал длин волн можно расширить, чтобы увеличить полную интенсивность падающего излучения. Для электронов излучение обычно значительно более монохроматично с шириной около  $10^{-6}\lambda$ .

Разброс длин волн влечет за собой разброс значений радиуса сферы Эвальда, как показано на фиг. 5.12 для случая очень малой расходимости падающего и отраженного лучей. Это приводит к тому, что рассеивающая область превращается скорее в линию, нежели в диск, поскольку исходные точки  $P$  лежат на линии, что существенно отличается от схемы, представленной на фиг. 5.10. Разброс значений длин волн дает рассеивающую линию, которая меняет как ориентацию, так и длину. Эта линия укорачивается и становится параллельной  $k_0$  при малых углах рассеяния, имеет среднюю длину и приблизительно перпендикулярна  $k_0$  для более значительных углов и достигает максимальной длины и направлена противоположно  $k_0$  для угла рассеяния, равного  $\pi$ .

Одновременный учет этого эффекта и эффекта расходимости падающего и рассеянного пучков<sup>1</sup> (фиг. 5.11) приводит к рассеивающему объему сложной формы, изменяющемуся сложным образом в зависимости от угла рассеяния. Таким образом, в общем случае соотношение между экспериментальной интенсивностью и функцией  $|F(\mathbf{u})|^2$  выводится только путем трудоемких расчетов на основе подробных сведений о параметрах экспериментальной установки.

<sup>1</sup> К сказанному нужно добавить размытие дифрагированных пучков за счет разброса элементов мозаичных монокристаллов, исследуемых в рентгеновском и нейтронном структурном анализе. — *Прим. ред.*



Фиг. 5.12. Влияние разброса длин волн на возникновение разброса в значениях радиусов сферы Эвальда.

### 5.7.3. Интегральные интенсивности

Обычная процедура, позволяющая упростить измерения непрерывных распределений рассеивающей способности, состоит в обеспечении такого рассеивающего объема, который был бы много меньше области, в пределах которой  $|F(\mathbf{u})|^2$  изменяется значительно. В случае дифракции в хорошо закристаллизованных материалах, когда измеряется интегральная рассеивающая способность в острых максимумах, разделенных незначительным фоном, образец готовят в виде плоского диска. Для измерения используется хорошо сколлимированный почти монохроматический пучок и относительно широкий угол приема излучения детектором. При этом источник, детектор и точка касания плоскости образца лежат на общем (экваториальном) сечении сферы Эвальда. В процессе измерения диск проходит через острый максимум рассеивающей способности и полученная интенсивность интегрируется по времени<sup>1</sup>.

Для каждой экспериментальной ситуации, включающей эти упрощенные частные случаи, изменение формы и размера рассеивающего объекта и скорости, с которой он сканируется в обратном пространстве, учитывается путем умножения наблюдаемых интенсивностей на соответствующий коэффициент, известный как фактор Лоренца, который, как правило, можно считать функцией лишь величины угла рассеяния. Подробный вывод дает, например, Уоррен [388]<sup>2</sup>.

В случае дифракции электронов средних и высоких энергий (большая часть превышающих 50 кэВ) рассмотрение рассеивающих объемов значительно упрощается ввиду малости углов рассеяния. Эффект разброса длин волн пренебрежимо мал. Влияние ко-

<sup>1</sup> См., например: Л. Зевин, Д. Хейкер, Рентгеновские методы исследования; М., 1965, стр. 118. — *Прим. ред.*

<sup>2</sup> См., также: А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, М., 1961. — *Прим. ред.*

нечных размеров источника можно проследить, вычислив свертку двумерной функции рассеивающей способности  $|F(u, v)|^2$  с функцией источника  $S(u, v)$ , поскольку можно предположить, что  $S(u, v)$ , не зависит от угла рассеяния. Тогда

$$I(u, v) = |F(u, v)|^2 * S(u, v). \quad (5.40)$$

Кроме того, если распределение интенсивности регистрируется детектором с конечной апертурой или фотопластинкой с конечным разрешением и чувствительностью, описываемой функцией  $D(u, v)$ , то наблюдаемая интенсивность дается выражением

$$I_{\text{набл}} = I(u, v) * D(u, v) = |F(u, v)|^2 * S(u, v) * D(u, v). \quad (5.41)$$

Тогда фактор Лоренца зависит лишь от способа, каким интенсивности интегрируются по времени (при вращении образца) или чаще по ориентациям кристалла (в случае, когда образец содержит набор разных кристаллических ориентаций).

При дифракции нейтронов, когда интенсивности измеряются как в зависимости от энергетических потерь, так и в зависимости от углов дифракции, рассмотрение может стать более сложным, чем для рентгеновских лучей. Мы предпочитаем здесь этого не касаться.

### 5.8. Сечения и проекции

Для многих целей удобно иметь дело с одномерными и двумерными сечениями или проекциями трехмерных функций  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $P(\mathbf{r})$ ,  $F(\mathbf{u})$  и  $|F(\mathbf{u})|^2$ . Функции, построенные в одном или двух измерениях, значительно легче представлять и оценивать, а для их определения зачастую требуется много меньше данных. Для случая радиально-симметричной функции, такой, как  $P(r)$  для газа или жидкости, переход к числу измерений, большему единицы, не дает какой-либо новой информации.

В первом приближении получаемые экспериментально электронограммы представляют собой плоские сечения обратного пространства. В случае дифракции рентгеновских лучей плоские сечения обратного пространства можно получить, используя прецессионную камеру Бургера или сходные с ней камеры, а простейший режим работы рентгеновского дифрактометра, сканирование  $\theta-2\theta$ , дает сечение вдоль радиальной прямой линии.

Следовательно, сейчас будет полезно получить общие соотношения между сечениями и проекциями в реальном и обратном пространствах. Для удобства сделаем это на примере функций  $\rho(\mathbf{r})$  и  $F(\mathbf{u})$ , имея в виду также более широкий круг вопросов.

Для проекции функции  $\rho(\mathbf{r})$  в направлении оси  $z$  имеем

$$\rho(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r}) dz,$$

или в зависимости от  $F(\mathbf{u})$

$$\rho(x, y) = \int \int F(\mathbf{u}) \exp\{-2\pi i(ux + vy + wz)\} dz du. \quad (5.43)$$

Интеграл по  $z$  является дельта-функцией  $\delta(w)$ , так что  $\rho(x, y)$  есть обратное фурье-преобразование  $F(u, v, 0)$  сечения  $F(u, v, w)$  в плоскости  $w=0$ .

Подобным же образом плоское сечение  $\rho(\mathbf{r})$  в плоскости  $z=0$  есть

$$\begin{aligned} \rho(x, y, 0) &= \int F(\mathbf{u}) \exp\{-2\pi i(ux + vy)\} dudvdw = \\ &= \int [ \int F(u, v, w) dw ] \exp\{-2\pi i(ux + vy)\} dudv. \quad (5.44) \end{aligned}$$

Таким образом, мы получили общее соотношение, показывающее, что плоское сечение, проходящее через начало координат в реальном пространстве, соответствует проекции распределения в обратном пространстве на параллельную плоскость и наоборот.

Например, в первом приближении электронограмма является плоским сечением обратного пространства, так что фурье-преобразование распределения интенсивности электронограммы дает проекцию функции Паттерсона  $P(\mathbf{r})$  в направлении пучка. Это является приближением, позволяющим рассматривать объект как двумерный фазовый и амплитудный объект.

Выше в разд. 5.5 мы видели примеры для случая четырехмерных распределений в пространстве и во времени, когда интенсивность измеряется как функция углов рассеяния и частот. Таким образом, сечение обратного пространства на плоскости  $v=0$ , соответствующее чисто упругому рассеянию [см. (5.28)] дает проекцию функции Паттерсона в начальный момент или усредненную во времени корреляционную функцию. Проекция четырехмерного распределения рассеивающей способности в обратном пространстве в направлении  $v$ , которая дается интегралом по  $v$  в уравнении (5.29), является фурье-преобразованием сечения функции Паттерсона  $P(\mathbf{r}, 0)$ , которая является суммой мгновенных пространственных корреляций объекта.

Если сечение в реальном пространстве не проходит через начало координат, то в обратном пространстве вводится соответствующий фазовый множитель. Таким образом, фурье-преобразование сечения  $\rho(x, y, c)$  дает модулированную проекцию

$$\int F(u, v, w) \exp\{-2\pi iwc\} dw. \quad (5.45)$$

Если это рассмотрение использовать для случая одномерных сечений и проекций, получим

$$\mathcal{F} \rho(x, 0, 0) = \int \int F(u, v, w) dv dw \quad (5.46)$$

и

$$\mathcal{F} \rho(x, y, z) dy dz = F(u, 0, 0). \quad (5.47)$$

Таким образом, значение  $\rho(\mathbf{r})$  вдоль оси  $x$  дается фурье-преобразованием проекции  $F(\mathbf{u})$  вдоль обоих направлений  $v$  и  $w$  на ось  $u$ .

Примером четырехмерного случая является случай, описываемый уравнением (5.30), где интересующая нас функция  $P(0, t)$  является корреляцией во времени для положения в центре. Эта функция получается при проектировании функции обратного пространства  $|F(\mathbf{u}, \nu)|^2$  на направления  $u, v$  и  $w$ , т. е. при интегрировании по всем направлениям для каждого изменения частоты  $\nu$ .

### ЗАДАЧИ

1. Найдите двумерную функцию Паттерсона для стационарной молекулы, имеющей вид равностороннего треугольника, в вершинах которого расположены атомы. Существует ли центросимметричный объект или группа таких объектов, которые давали бы те же пики Паттерсона (не считая начального пика)? Выведите уравнение для соответствующего распределения  $|F(\mathbf{u})|^2$  в обратном пространстве. Прделайте аналогичное же рассмотрение для идеального газа, состоящего из таких молекул.

2. Двухатомная молекула с определенной ориентацией (вдоль оси  $x$ ) колеблется вблизи фиксированного центра масс с частотой  $\nu_0$ . Получите корреляционную функцию  $P(x, t)$  и соответствующее распределение в обратном пространстве  $|F(\mathbf{u}, \nu)|^2$ .

3. Выведите фактор Лоренца, применимый для случая дифракции рентгеновских лучей в газе и для интенсивности колец порошковой рентгенограммы<sup>1</sup> (от кристаллитов всех возможных ориентаций, причем каждый кристаллит определенной ориентации дает один и тот же набор резких пиков в обратном пространстве).

<sup>1</sup> См. примечание 2 на стр. 123. — Прим. ред.

## Дифракция на кристаллах

### 6.1. Идеальные кристаллы

Как хорошо известно, реальные кристаллы обладают различными дефектами и несовершенствами, включая точечные дефекты, примеси, дислокации, дефекты упаковки и т. д.; тем не менее, как мы увидим в гл. 7, основные дифракционные эффекты зачастую можно рассматривать так, как если бы они возникали в идеально периодическом усредненном кристалле. Кинематическая дифракция на идеальных периодических кристаллах образует основу важного раздела анализа кристаллической структуры и, таким образом, заслуживает здесь особого внимания.

Идеальный кристалл строится путем повторения элементарной ячейки, содержащей один или больше атомов, в трех измерениях. В общем случае элементарная ячейка не прямоугольная. Ее определяют три вектора  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , длины их  $a, b, c$  и углы между осями  $\alpha, \beta, \gamma$ . Тогда, обозначив содержимое элементарной ячейки как  $\rho_0(\mathbf{r})$ , а функцию формы как  $s(\mathbf{r})$ , имеем

$$\rho(\mathbf{r}) = \left[ \rho_0(\mathbf{r}) * \sum_l \sum_m \sum_n \delta\{\mathbf{r} - (l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c})\} \right] s(\mathbf{r}),$$

или

$$\rho(\mathbf{r}) = \left[ \rho_0(\mathbf{r}) * \sum_l \sum_m \sum_n \delta(x - la, y - mb, z - nc) \right] s(\mathbf{r}), \quad (6.1)$$

где  $x, y, z$  — координаты по отношению к осям в направлении единичных векторов  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ , параллельных векторам  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ .

Это выражение представляет собой обобщение уравнения (2.56) и следует из (5.8). Для особого случая, когда  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  образуют прямые углы, мы видели [см. (5.9)], что фурье-преобразование дает обратную решетку, состоящую из точек, расположенных на расстояниях  $a^{-1}, b^{-1}, c^{-1}$  друг от друга, т. е. обратная решетка определяется векторами  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ , такими, что  $|\mathbf{a}^*| = a^{-1}$ ,  $|\mathbf{b}^*| = b^{-1}$ ,  $|\mathbf{c}^*| = c^{-1}$ . Для более общего случая, когда оси не образуют прямых



углов, нужно заново определить обратную решетку и положить

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \\ \mathbf{b}^* &= \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \\ \mathbf{c}^* &= \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки, так что

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \dots = 0, \quad (6.3)$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1. \quad (6.4)$$

Тогда фурье-преобразование выражения (6.1) дает

$$F(\mathbf{u}) = F_0(\mathbf{u}) \sum_h \sum_k \sum_l \delta\{\mathbf{u} - (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)\} * S(\mathbf{u}),$$

или

$$F(u, v, w) = F_0(\mathbf{u}) \sum_h \sum_k \sum_l \delta(u - ha^*, v - kb^*, w - lc^*) * S(\mathbf{u}). \quad (6.5)$$

Для кристалла с размерами  $A, B, C$  по направлению трех осей функция  $S(\mathbf{u})$  будет иметь такую же форму, как в уравнении (5.10). Другими словами, поскольку нас интересуют лишь значения  $F_0(\mathbf{u})$  в точках обратной решетки, мы можем написать

$$F(\mathbf{u}) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \delta\{\mathbf{u} - (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)\} * S(\mathbf{u}). \quad (6.6)$$

Таким образом,  $F_{hkl}$  является *структурным фактором* или, что предпочтительнее, *структурной амплитудой* для точки  $h, k, l$  обратной решетки и дается выражением

$$F_{hkl} = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x, y, z) \exp\left\{2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right)\right\} dx dy dz,$$

или

$$F_{\mathbf{h}} \equiv F_{hkl} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}, \quad (6.7)$$

где интегрирование производится по всей элементарной ячейке, а  $\mathbf{h}$  является вектором  $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ .

Часто используются другие условные обозначения, когда рассматриваются относительные координаты, которые мы обозначим

пока  $X, Y, Z$ , так что расстояния измеряются в параметрах элементарной ячейки:

$$X = x/a, \quad Y = y/b, \quad Z = z/c. \quad (6.8)$$

Тогда (6.7) переписывается в виде

$$F_{hkl} = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(X, Y, Z) \exp\{2\pi i (hX + kY + lZ)\} dX dY dZ. \quad (6.9)$$

С помощью обратного преобразования (6.6) выведем другую форму уравнения (6.1)

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp\left\{-2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right)\right\} s(\mathbf{r}), \quad (6.10)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}} \exp\{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}\} s(\mathbf{r}), \quad (6.11)$$

или

$$\rho(X, Y, Z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp\{-2\pi i (hX + kY + lZ)\} s(\mathbf{r}). \quad (6.12)$$

Если принять, что электронная плотность в элементарной ячейке складывается из электронных плотностей для отдельных атомов, то можно записать

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (6.13)$$

так что

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp\{2\pi i (hX_i + kY_i + lZ_i)\}, \quad (6.14)$$

где  $X_i, Y_i, Z_i$  — относительные координаты атома в точке  $\mathbf{r}_i$ , а  $f_i$  — амплитуда атомного рассеяния.

Распределение рассеивающей способности в обратном пространстве обладает резким пиком вида  $|S(\mathbf{u})|^2$  вблизи каждой точки обратной решетки, так что с достаточно хорошим приближением можно записать

$$|F(\mathbf{u})|^2 = \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \delta\{\mathbf{u} - (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)\} * |S(\mathbf{u})|^2. \quad (6.15)$$

Обратное преобразование этого выражения, согласно (6.12), дает

$$P(X, Y, Z) = \\ = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp \left\{ -2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right\} [s(\mathbf{r}) * s(-\mathbf{r})], \quad (6.16)$$

$$P(\mathbf{r}) = \\ = \left[ \rho_0(\mathbf{r}) * \rho_0(-\mathbf{r}) * \sum_l \sum_m \sum_n \delta\{\mathbf{r} - (la + mb + nc)\} \right] \times \\ \times [s(\mathbf{r}) * s(-\mathbf{r})]. \quad (6.17)$$

Таким образом, не считая постепенного спада из-за свертки функции формы, функция Паттерсона является периодической, как можно было предвидеть из рассмотрения уравнения (5.17), и состоит из повторяющихся самосверток содержимого элементарной ячейки.

Для удобства свертку функции формы и ее преобразование часто опускают. Тогда следует четко усвоить, что периодические функции в реальном пространстве и дельта-функции в обратном пространстве являются математическими абстракциями, которые в случае необходимости можно использовать для более точной (адекватной) записи уравнений (6.15) — (6.17).

## 6.2. Геометрия дифракции

### 6.2.1. Условия дифракции Лауэ и Брэгга

Из уравнения (6.15) видно, что для идеального конечного кристалла распределение рассеивающей способности представляет собой острые пики  $S|\mathbf{u}|^2$  вблизи каждой точки обратной решетки, определяемой векторами  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ . Дифрагированный пучок с точно определенным направлением образуется при пересечении сферой Эвальда одного из таких острых пиков рассеивающей способности. Из наших предыдущих построений сферы Эвальда следует геометрическое условие, которое должно при этом удовлетворяться:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = 2\pi\mathbf{h} \equiv 2\pi(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*). \quad (6.18)$$

Данное условие можно записать с помощью проекций вектора  $\mathbf{q}$  на оси координат реального пространства

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h, \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k, \quad \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l; \quad (6.19)$$

эти выражения представляют собой известные условия дифракции Лауэ.

Их можно также записать, используя представление атомных плоскостей в кристалле. Поскольку кристалл периодичен, можно представить себе системы параллельных плоскостей, проходящих через центры атомов на равных расстояниях друг от друга. Эти системы плоскостей обозначают миллеровскими индексами  $hkl$ , и если одна плоскость проходит через атом в выбранном начале координат элементарной ячейки, то следующая плоскость будет отсекается на осях отрезки  $a/h$ ,  $b/k$ ,  $c/l$ .

Легко видеть, что в случае прямоугольной системы координат расстояние по нормали между плоскостями системы  $hkl$  составляет  $d_{hkl}$ , где

$$1/d_{hkl}^2 = \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right). \quad (6.20)$$

Эта величина в точности равна квадрату расстояния от начала координат до точки  $hkl$  обратной решетки, а направление нормали к плоскостям  $hkl$  кристалла совпадает с направлением вектора, проведенного из начала координат в точку  $hkl$  обратной решетки. Соотношение справедливо также и для непрямоугольной системы координат, хотя в этом случае выражение (6.20) и становится более сложным.

Согласно (6.19) и (6.20), резкий дифракционный пучок возникает, если

$$|\mathbf{q}| = 2\pi/d_{hkl},$$

или, поскольку  $|\mathbf{k}_c| = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ , а угол между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}_0$  составляет  $2\theta$ , получаем другую запись условия:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda, \quad (6.21)$$

т. е. формулу Брэгга<sup>1</sup>. Условие того, что  $\mathbf{q}$  должно быть перпендикулярно плоскостям решетки, эквивалентно идее Брэгга об «отражении» от плоскостей в оптическом смысле в соответствии с уравнением (6.21). Для удобства будем называть острые дифрагированные пучки, возникающие при рассмотренных условиях, *брэгговскими отражениями*.

### 6.2.2. Фурье-преобразования функции формы

Условия Брэгга или Лауэ относятся к случаю прохождения сферы Эвальда через точку обратной решетки. Более подробное рассмотрение указанных дифракционных условий показывает, что

<sup>1</sup> Как известно, независимо выведенную Ю. В. Вульфом. — Прим. ред.

для падающих плоских монохроматических волн интенсивность дифрагированного излучения будет соответствовать почти плоскому сечению распределения рассеивающей способности  $|S(\mathbf{u})|^2$  с весом  $|F_{\mathbf{h}}|^2$ . Если в условиях эксперимента расходимость падающего луча, конечный угол регистрации излучения детектором и разброс длин волн падающего излучения в совокупности определяют рассеивающий объем (как было описано в предыдущей главе), который имеет размеры, намного превышающие размеры  $|S(\mathbf{u})|^2$ , то наблюдаемая интенсивность может соответствовать трехмерному интегрированию по пику рассеивающей способности и, таким образом, быть пропорциональной  $|F_{\mathbf{h}}|^2$ . Иначе, тонкий рассеивающий диск может проходить через пик с постоянной скоростью, так что наблюдаемая интенсивность, интегрируемая по времени, будет пропорциональна интегралу по  $|S(\mathbf{u})|^2 |F_{\mathbf{h}}|^2$  и, таким образом, будет пропорциональна  $|F_{\mathbf{h}}|^2$ .

Для рентгеновских лучей и нейтронов пики рассеивающей способности очень резкие. Приближение кинематического рассеяния можно использовать для совершенных областей кристалла, которые по своим размерам в несколько тысяч раз превосходят размеры элементарной ячейки, так что размеры распределения  $|S(\mathbf{u})|^2$  будут в несколько тысяч раз меньше размеров элементарной ячейки обратного пространства.

В качестве типичного значения возьмем полуширину  $|S(\mathbf{u})|^2$ , равную  $1/2000 \text{ \AA}^{-1}$ . Расходимость падающего пучка  $10^{-3}$  рад будет давать сферу Эвальда толщиной около  $1/2000 \text{ \AA}^{-1}$  для точки обратной решетки с  $1/d_{\mathbf{h}} = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ ; к эффекту расходимости будет добавляться разброс длин волн падающего излучения. Следовательно, даже для одной области кристалла такого размера и для благоприятных дифракционных условий было бы невозможно увидеть какие-либо детали функции  $|S(\mathbf{u})|^2$ . Можно зарегистрировать лишь интегральную интенсивность.

Однако, используя легко доступные источники излучения, получаем настолько незначительные интенсивности излучения, рассеянного такими малыми областями, что их нельзя наблюдать. Кристаллы, которые обычно используются для дифракции при условиях, близких к кинематическим, несовершенны, и их можно рассматривать как совокупности очень большого числа малых областей с размерами указанного выше порядка или как мозаику, состоящую из малых кристалликов с разбросом ориентаций, возможно, от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  рад. В этих условиях можно считать, что сфера Эвальда разрезается совокупностью очень большого числа слегка повернутых друг относительно друга конфигураций обратных решеток, или, что эквивалентно, можно считать, что распределение обратного пространства для одного усредненного кристалла разрезается еще более уширенной сферой Эвальда. В таком рассмотрении становится еще более очевидным, что можно

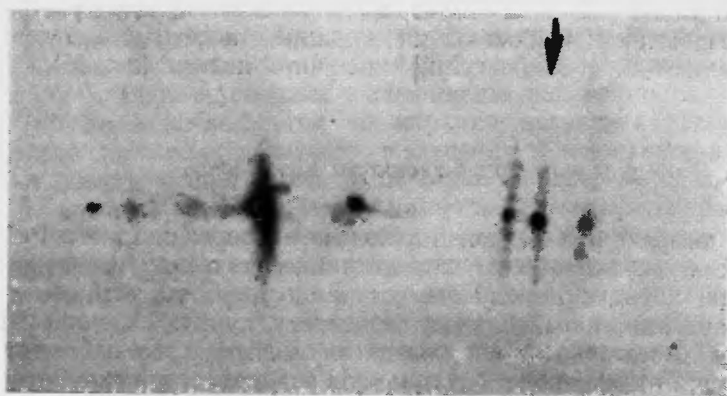
видеть лишь результат интегрирования по всему пику рассеивающей способности и никакой информации относительно отдельных составляющих функций  $|S(\mathbf{u})|^2$  получить нельзя (гл. 16).

### 6.2.3. Особые случаи при дифракции электронов

В дифракции электронов положение совершенно иное. Размеры кристаллов, которые дают чисто кинематические интенсивности, обычно порядка нескольких сотен ангстрем, по крайней мере в направлении, параллельном падающему пучку. Источники излучения достаточно яркие, так что можно легко наблюдать дифракцию от монокристаллов такого размера, а монохроматизация и коллимирование дают уширение сферы Эвальда с угловым разбросом, не превышающим  $10^{-5}$  рад. Таким образом, для отражения с  $1/d_{\mathbf{h}} = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  протяженность функции преобразования формы может составлять  $10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  или больше, в то время как толщина сферы Эвальда может быть настолько мала, что не превышает  $5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ . Таким образом, близкие к плоским сечения пика рассеивающей способности наблюдаются часто. Фиг. 6.1 показывает часть дифракционной картины от небольшого игольчатого кристалла  $\text{ZnO}$  [346]. Ограниченный размер кристалла в направлении, перпендикулярном пучку, приводит к уширению пика рассеивающей способности в плоскости сферы Эвальда. Модуляция интенсивности, соответствующая виду  $(\sin^2 x)/x^2$  функции  $|S(\mathbf{u})|^2$ , ясно прослеживается на пятнах от нескольких различных игольчатых кристаллов. (Изменение интенсивности обычно модифицируется динамическими эффектами, но для данных частных случаев это не очевидно.)

Из сказанного следует, что при дифракции электронов, для того чтобы получить интегральные интенсивности, пропорциональные в кинематическом приближении  $|F(\mathbf{h})|^2$ , требуются особые методы приготовления образцов или регистрации интенсивностей.

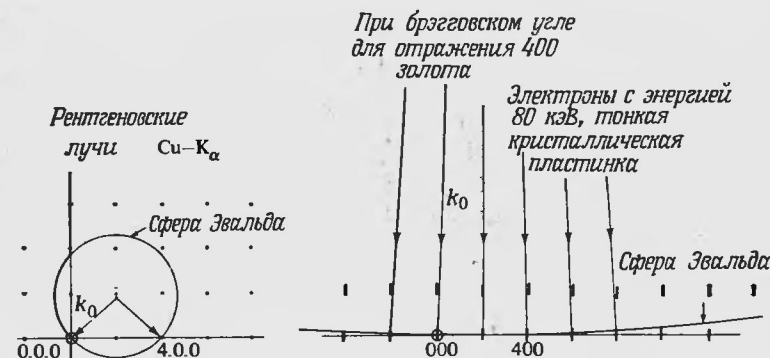
Например, метод электронографического структурного анализа, развитый в СССР [339, 381], основан главным образом на использовании ориентированных поликристаллических образцов со случайным распределением ориентаций вокруг одной оси, так что каждое пятно обратной решетки размывается в кольцо, а его сечение сферой Эвальда дает интегральную интенсивность. Дифракционные картины от монокристаллов часто получают от протяженных тонких кристаллических слоев толщиной  $\sim 100 \text{ \AA}$ , но диаметром, возможно, порядка нескольких микрометров. Неизбежно эти тонкие слои часто бывают изогнутыми. Это снова приводит к интегрированию по максимуму рассеивающей способности,



Фиг. 6.1. Часть дифракционной картины (увеличение пятен на одном кольце) от малого иглообразного кристалла  $ZnO$ , показывающая модуляцию преобразования формы рассеивающей способности. (Из работы Риса и Слика [346].)

хотя наблюдаемые интенсивности будут пропорциональны  $|F(h)|^2$  только тогда, когда изгиб достаточно однороден или достаточно произволен так, чтобы все кристаллические ориентации были представлены в равной мере.

Дальнейшее отличие геометрии дифракции рентгеновских лучей от геометрии при использовании электронов заключается в числе дифрагированных пучков, получающихся одновременно. Для рентгеновских лучей даже при размытии максимумов рассеивающей способности или сферы Эвальда, которые обсуждались выше, вероятность того, что сильное отражение будет появляться для любой частной ориентации падающего пучка, мала для кристаллов с малыми элементарными ячейками. Если же сильное отражение действительно появляется, то маловероятно, что появится второе такое же сильное отражение. С другой стороны, для электронов сфера Эвальда обычно пересекает некоторое число протяженных областей рассеивающей способности и для частных ориентаций число дифрагированных пучков может быть значительным. Это иллюстрируется фиг. 6.2, которая дает приближенное сравнение дифракции рентгеновского  $CuK_\alpha$ -излучения и дифракции электронов с энергией 80 кэВ от кристаллов золота или алюминия, для которых условие Брэгга выполняется для 400-точки обратной решетки в обоих случаях. При рассеянии рентгеновских лучей совершенные кристаллические области имеют предположительно размер  $\sim 1000 \text{ \AA}$  или больше. В случае дифракции электронов кристалл обычно берет в виде тонкой пленки толщиной 50  $\text{ \AA}$ .



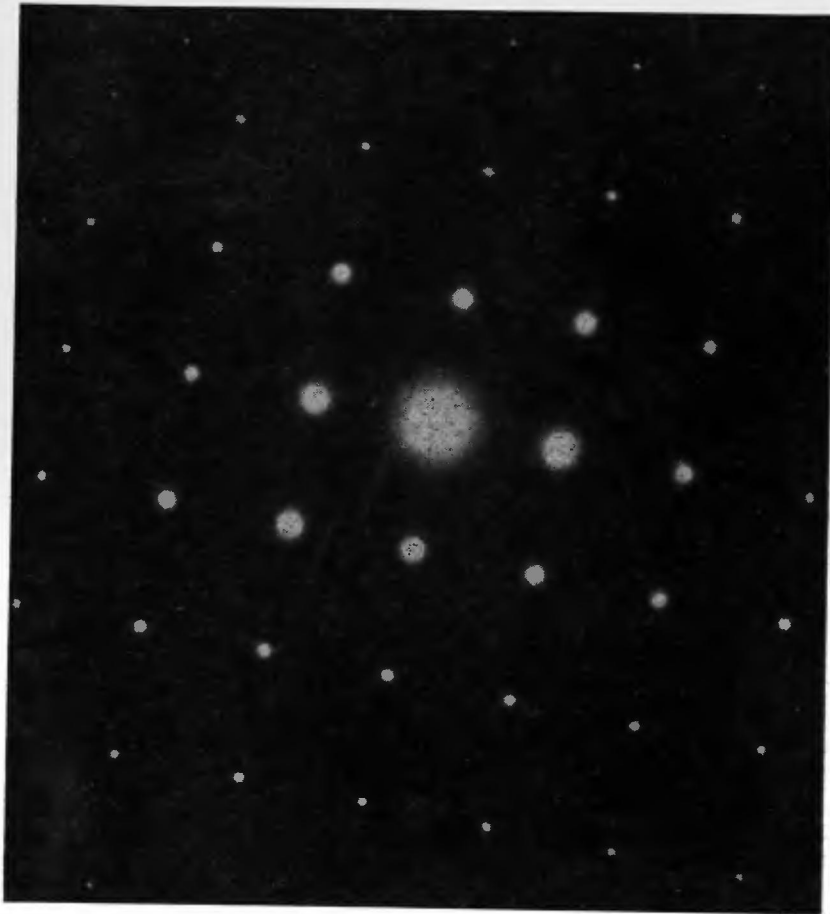
Фиг. 6.2. Сфера Эвальда для рентгеновских лучей ( $CuK_\alpha$ -излучение) и электронов с энергией 80 кэВ для кристаллов золота или алюминия, когда условие Брэгга выполняется для отражения 400.

Размеры кристалла по направлению пучка приняты равными  $1000 \text{ \AA}$  для рентгеновских лучей и  $50 \text{ \AA}$  для электронов.

Можно видеть, что для электронов, особенно если принять во внимание третье измерение, число одновременно дифрагирующих пучков очень велико. Если увеличить энергию электронного пучка (причем длина волны соответственно уменьшится), сфера Эвальда станет почти плоской, а число отражений для такой ориентации будет быстро возрастать, особенно для энергий, превышающих 200 кэВ, когда релятивистские эффекты начинают играть важную роль.

Если тонкие кристаллы, используемые для дифракции электронов, изогнуты, то вращение обратной решетки по отношению к сфере Эвальда будет обеспечивать возникновение значительно большего числа дифрагированных пучков, что придаст дифракционной картине вид полного сечения обратной решетки, как показано на фиг. 6.3, которая представляет собой дифракционную картину, полученную от тонкого изогнутого кристалла с падающим пучком, приблизительно перпендикулярным плоскости  $hk0$  обратной решетки.

Очевидно, эта дифракционная картина содержит информацию относительно геометрии элементарной ячейки и симметрии кристалла. Кроме того, при условии, что можно использовать кинематическое приближение, относительные интенсивности пятен позволяют получить значения  $|F_h|^2$ , что дает основу для изучения кристаллической структуры. Возможности, имеющиеся в этом направлении, рассмотрены в обзоре Каули [87].



Фиг. 6.3. Электронограмма от тонкого изогнутого кристалла  $\text{BiOCl}$ .  
Падающий пучок почти параллелен оси  $c$ .

### 6.3. Структурный анализ кристаллов

#### 6.3.1. Фазовая задача

Главной целью анализа кристаллической структуры ранее не изученного вещества является определение положений центров атомов, как они даются максимумами функции электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , и идентификация атомов в структуре по относительным весам максимумов. Кроме того, дополнительно используя более точные данные и более детальный анализ, можно надеяться найти искажение электронных плотностей связанных атомов по сравне-

нию с электронными плотностями свободных атомов, возникающее из-за ионизации и связей, а также среднеквадратичные смещения атомов из их средних положений, возникающие из-за тепловых колебаний решетки. При этом задачей исследования является определение  $\rho(\mathbf{r})$  в пределах элементарной ячейки усредненной периодической решетки.

Как мы видели в гл. 5, можно записать

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp \left\{ -2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right\}, \quad (6.22)$$

или, как в (6.12), в относительных координатах

$$\rho(X, Y, Z) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp \{ -2\pi i (hX + kY + lZ) \}. \quad (6.23)$$

Однако наблюдаемые интенсивности дают нам  $|F_{hkl}|^2$ , а не  $F_{hkl}$ . Фазы  $F_{hkl}$  (или  $F_h$ ) не могут влиять на интенсивности при кинематическом рассеянии и в отсутствие поглощения. В общем случае  $F_h$  — комплексная величина и может быть записана как  $|F_h| \exp \{ i\gamma_h \}$ , но при этом ее фазовый множитель  $\gamma_h$  не может быть обнаружен. Для centrosymmetric кристалла  $F_h$  является действительной величиной, и задача сводится к определению знака.

Вопрос, каким образом преодолеть отсутствие этой информации столь существенной для вывода  $\rho(\mathbf{r})$ , составляет фазовую задачу структурного анализа кристаллов. В принципе эта задача может быть решена многими способами, поскольку, например, либо динамический эффект, либо поглощение могут привести к рассеянию, чувствительному к относительным фазам отражений, а эффекты эти полностью никогда не исчезают. На практике, однако, фазовая проблема остается серьезным препятствием для получения распределений электронной плотности, и на разработку различных методов преодоления этого препятствия было затрачено много изобретательности.

Величина, которую наблюдают в обратном пространстве, —  $|F_h|^2$ , а из нее непосредственно получается функция Паттерсона для кристалла  $P(\mathbf{r})$  [см. (17)]. Обратная свертка  $P(\mathbf{r})$  с целью получения  $\rho(\mathbf{r})$  в общем случае невозможна. Для такого перехода необходимо использовать доступные сведения относительно формы  $\rho(\mathbf{r})$  и любую информацию относительно структуры, которую можно получить из других источников.

#### 6.3.2. Дополнительная информация

Известно, что  $\rho(\mathbf{r})$  — положительная действительная функция, имеющая малое, почти постоянное значение для изолированных пиков в положениях атомов. Относительные веса пиков зависят

от атомных номеров соответствующих атомов, а разрешение пиков не меньше некоторого весьма хорошо определенного минимального значения.

Число атомов каждого сорта, содержащихся в элементарной ячейке, можно, как правило, определить из химического анализа материала, размеров элементарной ячейки (которые можно вычислить из геометрии дифракционной картины) и плотности кристалла.

Указания, относящиеся к возможному положению атомов в пределах элементарной ячейки, можно получить из рассмотрения симметрии кристаллической структуры. Для каждого кристалла расположение атомов должно соответствовать элементам симметрии одной из 230 возможных пространственных групп. Из предыдущего рассмотрения можно видеть, что операция симметрии в реальном пространстве, включая поворот кристалла относительно некой оси или отражение в плоскости, должна сопровождаться такой же операцией симметрии в обратном пространстве. Операциям винтовой оси или плоскости скольжения, включая трансляцию, в реальном пространстве должны соответствовать аналогичные операции в обратном пространстве, сопровождающиеся умножением на фазовый множитель, что может привести к амплитудам, равным нулю для некоторых точек в обратном пространстве, т. е. к систематическим погасаниям некоторых отражений. Таким образом, значительная часть информации относительно симметричных преобразований в прямом пространстве может быть получена из рассмотрения распределений интенсивности в обратном пространстве. Существенным ограничением, как мы видели, является то, что наличие или отсутствие центра симметрии нельзя установить непосредственно из рассмотрения дифракционных интенсивностей, поскольку  $|F(\mathbf{u})|^2 = |F(-\mathbf{u})|^2$ . Вследствие этого можно идентифицировать однозначно только 58 пространственных групп, используя кинематические дифракционные данные, а всего можно опознать лишь 122 дифракционные группы, которые включают в себя одну или более пространственных групп. В некоторых случаях наличие или отсутствие центра симметрии можно определить на основе недифракционных измерений, таких, как наблюдение пьезоэлектричества<sup>1</sup>.

Для простых структур имеющаяся информация относительно симметрии может оказаться достаточной для локализации всех атомов в элементарной ячейке. Для более сложных структур симметрия может в значительной мере ограничивать возможные положения атомов. Например, если имеется один или два атома

<sup>1</sup> Используются также различия хода определенных функций  $N(z)$  относительно среднего значения  $z$  в данном интервале углов отражения (см. [291, стр. 52]). — Прим. ред.

определенного сорта в элементарной ячейке, которая обладает тройной или четверной поворотной осью, то эти один или два атома должны располагаться на этой оси. Для более подробного рассмотрения этих вопросов можно обратиться, например, к монографии Липсона и Кокрена [291].

Задачу определения недостающих параметров, необходимых для определения кристаллической структуры в реальном пространстве, можно рассматривать как задачу нахождения положений  $g_i$  отдельных атомов, либо ее можно рассматривать в обратном пространстве как задачу приписывания фаз амплитудам  $|F_h|$ . Основной метод, разработанный для решения этих задач, подробно описан в ряде книг (например, в монографии Липсона и Кокрена [291]) и поэтому здесь подробно рассматриваться не будет. Упомянем лишь несколько ключевых идей и методов, имеющих отношение к нашему рассмотрению.

## 6.4. Методы структурного анализа

### 6.4.1. Метод проб и ошибок

Самым ранним методом непосредственного нахождения параметров, не определенных симметрией, является постулирование структуры и на этой основе расчет интенсивностей для последующего их сравнения с экспериментальными интенсивностями. Из набора атомных положений с относительными координатами  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  и амплитуд атомного рассеяния  $f_i$ , которые первоначально рассматриваются как амплитуды рассеяния на свободных атомах, рассчитывается структурная амплитуда:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp \{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)\}. \quad (6.24)$$

Затем  $|F_h|_{\text{выч}}^2$  сравниваются с  $|F_h|_{\text{эксп}}^2$ , полученными из интенсивностей.

Степень соответствия этих величин, зачастую для большого числа значений, включенных в рассмотрение, обычно рассчитывается как  $R$ -фактор:

$$R = \frac{\sum_h (|F_h|_{\text{выч}} - |F_h|_{\text{эксп}})}{\sum_h |F_h|_{\text{эксп}}}. \quad (6.25)$$

Затем постулированные координаты изменяют, чтобы минимизировать значение  $R$ . Для некоторых целей более удобно минимизировать значение  $R_1$ , определяемое формулой

$$R_1 = \sum_{\mathbf{h}} W_{\mathbf{h}} ( |F_{\text{выч}}| - |F_{\text{экс}}| )^2, \quad (6.26)$$

где  $W_{\mathbf{h}}$  — весовой множитель, который определяется из оценки относительной точности различных экспериментальных определений.

Как только параметры структуры определены с достаточной точностью, можно использовать систематическую процедуру уточнения путем минимизации  $R$  ( $R_1$ ) методом наименьших квадратов.

Другим способом такого уточнения с использованием величин обратного пространства является процедура в реальном пространстве, состоящая в последовательном расчете синтезов Фурье или контурных карт приближений электронной плотности, которые находятся суммированием ряда

$$\rho_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}|_{\text{экс}} S_{\mathbf{h}, \text{выч}} \exp\{-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})\}, \quad (6.27)$$

где  $S_{\mathbf{h}, \text{выч}}$  — знак структурной амплитуды, рассчитанной, согласно (6.24), для пробной структуры. Если все рассчитанные знаки правильны, распределение  $\rho_n(\mathbf{r})$  будет давать хорошо очерченные, связанные симметрией пики, которые соответствуют положениям атомов, и равномерный фон. Если при этом наблюдаются какие-либо отклонения, то следует внести изменения в принятую модель.

#### 6.4.2. Функция Паттерсона

Функцию Паттерсона для периодической кристаллической структуры можно рассчитать на основании экспериментально наблюдаемых интенсивностей как

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}}|^2 \cos\{2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}\}, \quad (6.28)$$

где наличие центра симметрии позволяет заменить экспоненту на косинус. Как мы уже видели в гл. 5 в случае обобщенной функции Паттерсона,  $P(\mathbf{r})$  дает картину межатомных векторов с соответствующими весами. Как следует из уравнения (6.17),  $P(\mathbf{r})$  можно рассматривать как периодическое повторение функции Паттерсона для содержимого одной элементарной ячейки  $P_0(\mathbf{r})$ . Однако это повторение может привести к некоторым осложнениям, поскольку оно дает перекрытие различных частей функции  $P_0(\mathbf{r})$ .

В случае сравнительно простых структур функция Паттерсона позволяет идентифицировать отдельные межатомные векторы и определить структуру методом проб и ошибок.

Для сложных структур, однако, этого сделать нельзя, так как на функции Паттерсона будет слишком много плохо разрешенных пиков.

Одним из способов интерпретации синтеза Паттерсона является так называемый метод выделения изображения, введенный Бургером [44] и основанный на интерпретации функции Паттерсона, показанной на фиг. 5.2. Осуществляется систематический поиск изображений структуры, которые повторяются на синтезах Паттерсона на расстояниях межатомных векторов инверсионной структуры.

#### 6.4.3. Оптические аналоги

Возможность использовать оптическую дифракцию в дополнении к кристаллографическому структурному анализу [371] следует непосредственно из рассмотрений гл. 1 и 3. В оптическом дифрактометре хорошо сфокусированный пучок света проходит сквозь образец; для получения дифракционной картины используется длиннофокусная линза, затем эта картина наблюдается через окуляр или фотографируется. Если  $q(x, y)$  — функция прохождения объекта, то распределение интенсивности в дифракционном образце будет иметь вид

$$\left| Q\left(\frac{x}{f\lambda}, \frac{y}{f\lambda}\right) \right|^2.$$

Если  $q(x, y)$  выбирается так, что представляет собой проекцию структуры кристалла,  $\int \rho(\mathbf{r}) dz = \rho(x, y)$ , то картина оптической дифракции будет иметь распределение интенсивности  $|F(u, v, 0)|^2$  с  $u = x/f\lambda$ ,  $v = y/f\lambda$ . На практике получать плавно изменяющуюся функцию  $\rho(x, y)$  как функцию прохождения объекта неудобно. Вместо этого в непрозрачной маске в местах, соответствующих положениям атомов, пробивают небольшие отверстия, диаметр которых изменяют в соответствии с размерами атомов с различными номерами.

Кроме того, пробивать отверстия для всех атомов для большого числа элементарных ячеек, чтобы получить значения  $|F(u, v, 0)|^2$  в точках обратной решетки, нет необходимости. Запишем

$$\rho(x, y) = \rho_0(x, y) \times \sum_m \sum_n \delta(\mathbf{r} - m\mathbf{a} - n\mathbf{b}). \quad (6.29)$$

Тогда дифракционная картина будет представляться выражением

$$|F(u, v, 0)|^2 = |F_0(u, v, 0) \sum_h \sum_k \delta(u - ha^*, v - kb^*)|^2, \quad (6.30)$$

которое подразумевает размытие, связанное с функцией преобра-

зования формы. Тогда если на маске сделаны отверстия, отвечающие максимумам функции  $\rho_0(x, y)$ , то интенсивность дифракционной картины будет определяться функцией  $|F_0(u, v, 0)|^2$ , и чтобы получить значения  $|F_{hkl}|^2$ , эти значения можно отнести к точкам сетки, которая определяется векторами  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ .

Таким образом, можно быстро получить и просмотреть дифракционные картины для пробных структур, чтобы установить, в какой мере они совпадают с распределениями в обратном пространстве, полученными на основании рентгенографических данных. Еще более важно то, что можно оценить дифракционные эффекты, появления которых можно ожидать для различных молекул или групп атомов в различных ориентациях, что позволяет исследователю быстро сориентироваться в сопоставлении распределений в обратном и реальном пространствах.

Есть много способов уточнения, изменения и развития этой схемы. Например, можно сразу определить знак  $F_0(u, v, 0)$  для centrosимметричного  $\rho_0(x, y)$ . Если сделать дополнительное отверстие, отвечающее началу координат функции  $\rho_0(x, y)$ , то добавится постоянный член к  $F_0(u, v, 0)$ . Тогда для положительных областей  $F_0(u, v, 0)$  интенсивность  $|F(u, v, 0)|^2$  будет увеличиваться, а для отрицательных областей — уменьшаться.

Для обратного преобразования двумерное сечение обратной решетки можно смоделировать, делая отверстия, площади которых пропорциональны  $|F_{hkl}|$ . Для centrosимметричной структуры отрицательные знаки для некоторых отражений можно получить, закрывая отверстия пластинками, меняющими фазу на  $\pi$ . В результате интенсивность в плоскости дифракции будет иметь вид  $\rho^2(x, y)$ .

#### 6.4.4. Другие методы

Среди многих других методов важное место занимает класс методов, в которых используются специально подобранные или специально приготовленные кристаллы. Если в элементарной ячейке находится один или более тяжелых атомов<sup>1</sup>, то именно они будут давать основной вклад в знаки структурных амплитуд. Следовательно, если найти положения тяжелых атомов (например, путем идентификации векторов, связывающих тяжелые атомы на синтезе Паттерсона), то это позволит определить достаточное количество знаков структурных амплитуд для построения первой пробной модели структуры.

Для некоторых кристаллов можно использовать изоморфное замещение, при котором один сорт атомов в некоторых положе-

ниях элементарной ячейки заменяется другим, причем заметного смещения остальных атомов из своих положений не происходит. Запишем рассеивающую способность для centrosимметричного кристалла, содержащего атомы сорта 1 в виде

$$I_1(\mathbf{u}) = (F_1(\mathbf{u}) + F_r(\mathbf{u}))^2 = F_1^2 + 2F_1F_r + F_r^2, \quad (6.31)$$

где  $F_1$  — вклад от атомов сорта 1, а  $F_r$  — вклад от остальных атомов. Аналогично при замещении на атомы сорта 2

$$I_2(\mathbf{u}) = (F_2(\mathbf{u}) + F_r(\mathbf{u}))^2 = F_2^2 + 2F_2F_r + F_r^2. \quad (6.32)$$

Вычитая друг из друга наборы интенсивностей, получаем

$$I_1 - I_2 = F_1^2 - F_2^2 + 2(F_1 - F_2)F_r, \quad (6.33)$$

так что если известны положения замещенных атомов, а также  $F_1$  и  $F_2$ , то  $F_r$  определяется по величине и по знаку. Если структура не имеет центра симметрии, то необходимо провести несколько замещений.

В одной из разновидностей этого метода замещение атомов не производится; вместо этого изменяют фактор рассеяния одного сорта атомов путем изменения длины волны падающего излучения вблизи края поглощения данного элемента.

Другой класс методов, приобретающий все более важное значение, включает в себя так называемые прямые методы, при использовании которых получают алгебраические равенства или неравенства между структурными амплитудами на основе известных свойств функции электронной плотности, учитывая, например, что  $\rho(\mathbf{r})$  — действительная положительная функция и что данная функция состоит из пиков приблизительно известной формы и размера. Важная отличительная черта этих методов — то, что численные данные обрабатываются лишь с помощью электронных вычислительных машин. Совместно с процедурами уточнения методом наименьших квадратов прямые методы дают возможность проводить почти автоматический, полностью поставленный на электронные вычислительные машины структурный анализ [184].

## 6.5. Нейтронографический структурный анализ

### 6.5.1. Рассеяние на ядрах

Основное отличие использования дифракции нейтронов для структурного анализа немагнитных материалов по сравнению с рентгеновским методом связано с беспорядочным изменением длины рассеяния по величине и знаку с изменением атомного номера.

Ядра атомов легких элементов, таких, как углерод, кислород и даже водород, рассеивают нейтроны так же сильно, как и ядра

<sup>1</sup> Не более двух-трех. — Прим. ред.



тяжелых атомов, и, следовательно, их можно локализовать одинаково легко, в то время как в случае дифракции рентгеновских лучей их локализация невозможна. В частности, для случая водорода рассеяние рентгеновских лучей происходит на единственном достаточно размытом электроны или даже при  $Z < 1$ , если водород частично ионизован. В случае нейтронов рассеяние происходит на ядре, а ядро атома водорода велико и несет отрицательный заряд; отсюда следует успешное использование дифракции нейтронов для определения положения водорода в органических и биологически важных кристаллах.

Из-за отрицательных значений амплитуды ядерного рассеяния  $b$  положения атомов водорода видны как отрицательные пики на синтетах Фурье. Подобным же образом отрицательные пики появляются и на синтетах Паттерсона и соответствуют векторам между атомами, обладающими положительными и отрицательными значениями  $b$ .

На практике водород не является благоприятным объектом, поскольку он дает значительный фон некогерентного рассеяния (гл. 4). Поэтому там, где это возможно, его замещают дейтерием, который обладает большим положительным значением  $b$  и малым фоном рассеяния.

Недостатком рентгеновского дифракционного анализа является например, трудность в идентификации элементов, близко расположенных в периодической системе, поскольку с увеличением атомного номера значения  $f_x$  возрастают плавно. Наоборот, для нейтронов в большом числе важных случаев значения  $b$  значительно отличаются при переходе от одного атома к следующему, так что их можно легко различить. Например, для переходных элементов  $b_{Mn} = -0,36$ ;  $b_{Fe} = 0,96$ ;  $b_{Co} = 0,25$ ;  $b_{Ni} = 1,03$ .

### 6.5.2. Магнитное рассеяние

Для магнитных материалов нужно различать две амплитуды атомного рассеяния для нейтронов — амплитуду ядерного рассеяния  $b$ , не зависящую от угла рассеяния, и амплитуду магнитного рассеяния  $p$ , которая зависит от распределения неспаренных электронных спинов и дается выражением

$$p = \frac{e^2 \gamma}{2mc^2} g J f, \quad (6.34)$$

где  $\gamma$  — магнитный момент нейтрона,  $g$  — фактор магнитного расщепления<sup>1</sup>,  $J$  — спин-орбитальное квантовое число, а  $f$  —

<sup>1</sup> Зависящий от спинового квантового числа  $S$  и модуля  $|J|$ ; см. [10, стр. 130]. — Прим. ред.

форм-фактор, который дается фурье-преобразованием распределения электронов, обладающих неспаренными спинами.

Поскольку спиновое рассеяние включает в себя взаимодействие векторных величин, следует также определить вектор магнитного взаимодействия  $\mathbf{q}$ , который дается выражением

$$\mathbf{q} = \boldsymbol{\varepsilon} (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{K}) - \mathbf{K},$$

где  $\boldsymbol{\varepsilon}$  — единичный вектор, перпендикулярный плоскости дифракции, а  $\mathbf{K}$  — единичный вектор в направлении магнитного момента. Тогда  $\mathbf{q} = 0$ , когда  $\boldsymbol{\varepsilon}$  параллелен вектору  $\mathbf{K}$ , и  $|\mathbf{q}| = 1$ , когда  $\boldsymbol{\varepsilon}$  перпендикулярен ему.

При упорядоченном расположении спинов в решетке ядерное и магнитное рассеяния дают независимые вклады в дифракционные интенсивности при условии, что пучок нейтронов неполяризован [10], так что

$$|F(\mathbf{u})|^2 = |F_n(\mathbf{u})|^2 + |F_{\text{mag}}(\mathbf{u})|^2, \quad (6.35)$$

где

$$|F_n(\mathbf{u})|^2 = \left| \sum_i b_i \exp\{-M_i\} \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i\} \right|^2, \quad (6.36)$$

$$\begin{aligned} |F_{\text{mag}}(\mathbf{u})|^2 &= \\ &= \sum_i \sum_j p_i \mathbf{q}_i \cdot p_j \mathbf{q}_j \exp\{-M_i - M_j\} \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}. \end{aligned} \quad (6.37)$$

Здесь учтен фактор Дебая—Валлера, связанный с тепловыми колебаниями атомов в кристалле (гл. 7 и 12).

Для ферромагнитных материалов, у которых все спины направлены параллельно,

$$\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j = q^2 = \sin^2 \alpha, \quad (6.38)$$

где  $\alpha$  — угол между векторами  $\mathbf{K}$  и  $\boldsymbol{\varepsilon}$ .

Для простого случая антиферромагнетиков, когда спины различных подрешеток структуры выстраиваются антипараллельно, для некоторых атомных пар получаем  $\mathbf{K}_j = -\mathbf{K}_i$ , так что  $\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j = -\sin^2 \alpha$ . Тогда выражение (6.37) можно переписать так:

$$\begin{aligned} |F_{\text{mag}}^2(\mathbf{u})|^2 &= \\ &= \sin^2 \alpha \sum_i \sum_j (\pm) p_i p_j \exp\{-M_i - M_j\} \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}, \end{aligned} \quad (6.39)$$

где знаки плюс и минус относятся к парам атомов с параллельными и антипараллельными спинами.

### 6.6. Электронографический структурный анализ

За исключением очень малых углов рассеяния, для электронов амплитуды атомного рассеяния с атомным номером возрастают плавно, но не так быстро, как для рентгеновских лучей. Разница эта наиболее очевидна для атома водорода. Рассеяние электронов зависит от потенциального поля ядра, которое частично экранируется электронами на орбитах. Ионизация атомов уменьшает экранирование и увеличивает амплитуду рассеяния. Вайнштейн [381] оценил отношение рассеяния углеродом и водородом как  $\sim 10$  для рентгеновских лучей, в то время как для электронов оно составляет лишь 3 или 4. Однако ввиду легкости обнаружения атомов водорода с помощью дифракции нейтронов использование дифракции электронов для этих целей ограничено только особыми случаями, когда методы дифракции нейтронов неприменимы<sup>1</sup>.

Интересно то обстоятельство, что обнаружение атомов водорода, вероятно, является случаем, когда результаты в значительной степени зависят от используемых методов. Рентгенографический метод должен дать положение максимума электронной плотности, нейтронографический — среднее положение ядра. Эти положения могут значительно различаться, если атом поляризован, как это имеет место в асимметричных связях. Пик потенциала, полученный в результате дифракции электронов, должен находиться близко к положению положительного ядра, но, поскольку вклад электронного облака отрицателен, смещение электронного распределения в одном направлении должно приводить к легкому смещению пика потенциала в противоположном направлении.

Определение длин связей N—H в кристаллах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  дает  $0,94 \pm 0,03$  Å рентгенографическим,  $1,03 \pm 0,02$  Å нейтронографическим и  $1,02 \pm 0,02$  Å электронографическим методами [271]<sup>2</sup>.

Без сомнения, наиболее важной чертой электронографического структурного анализа является возможность исследования кристаллов, размеры которых слишком малы для их исследования любыми другими методами. В электронной микроскопии можно использовать метод микродифракции для получения точечных электронограмм от монокристаллов толщиной в несколько сотен ангстрем и с поперечными размерами, составляющими некоторую разумную часть от минимальных областей, доступных на прак-

<sup>1</sup> Нейтронографический анализ атомной структуры ограничен рассеянием на монокристаллах размером 1 мм и более. — *Прим. ред.*

<sup>2</sup> Наиболее точное электронографическое определение расстояния N—H в группе  $\text{NH}_4$  кристалла  $\text{NH}_4\text{Cl}$  приводит к величине  $1,04 \pm 0,02$  Å. [См. А. С. Авиллов, Р. М. Имамов, Р. К. Караханян, З. Г. Пинскер, Кристаллография, 18, 1, 49 (1973).] — *Прим. ред.*

тике, которые в свою очередь имеют размеры порядка 1 мкм для электронов с энергией 100 кэВ и достигают 500 Å для электронов с энергией 500—1000 кэВ. Если использовать электронные микроручки, подобные тем, которые получают в настоящее время в сканирующих электронных микроскопах, диаметр области образца можно довести до 100 Å или даже меньше. Таким образом, можно получать точечные электронограммы от глинистых минералов, аэрозолей, коллоидов и многих неорганических материалов, которые в рентгенографии дают в лучшем случае лишь очень размытые порошкограммы.

Из-за сильных эффектов динамического рассеяния, возникающих при дифракции электронов в большинстве случаев, когда делались попытки провести электронографические структурные исследования, использовались очень тонкие изогнутые кристаллы, разупорядоченные кристаллы или поликристаллические агрегаты, поскольку для каждого из этих случаев динамические эффекты минимизировались процессом усреднения. Обзор современного состояния электронографического структурного анализа сделан Каули [87].

### ЗАДАЧИ

1. Монокристалл цинка имеет гексагональную элементарную ячейку ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ) с тройной осью симметрии вдоль  $c$ . Атомы цинка имеют координаты 000 и  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ .

Определить оси и углы между ними в обратной решетке. Описать вид рентгенограммы, которая была бы зарегистрирована на цилиндрической пленке, если бы кристалл вращался вокруг оси  $c$ , совпадающей с осью пленки. Записать выражение для интенсивностей отражений, используя амплитуды атомного рассеяния. Какие отражения «запрещены», т. е. имеют нулевую интенсивность из-за симметрии пространственной группы?

2. Для некоей задачи структурного анализа желательно иметь проекцию на плоскость ( $x, y$ ) некоторой области элементарной ячейки, ограниченной значениями  $z = 0,4$  и  $z = 0,6$ . Какой ряд следует просуммировать для получения такой проекции? \*

3. Соединение  $\text{MnF}_2$  кристаллизуется в тетрагональной элементарной ячейке (тип  $\text{SnO}_2$ ) с периодами  $a = 4,865$  Å,  $c = 3,284$  Å. Пространственная группа  $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$ ,  $Z = 2$  с положениями Mn в 000;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ .

F в  $x, x, 0$  и т. д. с  $x = 0,31$ .

а) Каковы элементы симметрии в элементарной ячейке?

б) Какие отражения запрещены симметрией?

в) Какой ряд следует просуммировать, чтобы получить электронную плотность вдоль прямой, проходящей через атом Mn и соседний атом F в плоскости ( $x, y$ )?

г) Какой вид будет иметь проекция функции Паттерсона на плоскость  $(x, z)$  (ось  $z$  совпадает с осью  $c$  элементарной ячейки)?

*Замечание.* Использовать Интернациональные таблицы, т.1.

4. Ниже определенной критической температуры  $MnF_2$  является антиферромагнетиком, причем спин атома  $Mn$  в положении 000 направлен вдоль положительного направления оси  $c$ , а спин атома в положении  $1/2, 1/2, 1/2$  — вдоль отрицательного ее направления (см. [10, стр. 208]).

а) Как будут отличаться симметрия и запрещенные отражения в случае дифракции нейтронов и рентгеновских лучей (ср. задачу 3)?

б) Какова будет проекция функции Паттерсона на плоскость  $(x, z)$ , полученная на основе интенсивностей дифракции нейтронов при учете как ядерного, так и магнитного рассеяния?

5. Уравнения Сейра — равенства, которые используются в качестве основы в некоторых из прямых методов структурного анализа, — можно вывести на основе рассмотрения фурье-преобразований распределения электронной плотности и квадрата распределения электронной плотности для структуры, составленной одинаковыми атомами. Исходя из того, что эти два распределения имеют максимумы в тех же самых положениях, но форма их различна, получить соотношение

$$F_h = g(\theta) \sum_{h'} F_{h'} F_{h-h'}$$

где  $g(\theta)$  — известная функция угла рассеяния.

6. Для использования в оптическом дифрактометре сделана маска, которая представляет собой сечение обратного пространства для совершенного кристалла и получена с помощью просверливания отверстий в непрозрачном экране в местах, соответствующих точкам обратной решетки. Площадь отверстий сделана пропорциональной значениям  $|F_{hko}|$ . В какой мере дифракционная картина этой маски представляет функцию Паттерсона кристалла а) вблизи центра дифракционной картины и б) вдали от центра, где интенсивность относительно невелика?

7. Пусть две кристаллические структуры идентичны во всем, за исключением одного атома в элементарной ячейке (можно предположить, что этот атом расположен в начале координат). Как будут отличаться соответствующие функции Паттерсона? Как можно использовать эти различия для однозначного определения кристаллической структуры?

## Дифракция на несовершенных кристаллах

### 7.1. Формулировка дифракционной задачи

#### 7.1.1. Типы дефектов

Самые разнообразные дефекты, несовершенства и другие нарушения порядка, встречающиеся в реальных кристаллах, приводят к различным дифракционным эффектам, включая видоизменения резких максимумов в узлах обратной решетки и непрерывного распределения интенсивности областей фона между этими максимумами. Эти эффекты представляют интерес не только потому, что указывают на ограниченность используемой для целей структурного анализа модели идеального кристалла, но также и потому, что они дают одно из наиболее действенных средств для изучения природы дефектов в кристаллах.

Различают два основных класса кристаллических дефектов: дефекты, для которых можно определить усредненную периодическую решетку, и дефекты, для которых это сделать невозможно. Такая классификация искусственна и несовершенна, но она дает удобную отправную точку для дальнейшего рассмотрения. Первый класс дефектов включает в себя в основном локализованные дефекты, включая точечные, такие, как вакансии, атомы внедрения и замещения; сюда также относятся небольшие группы точечных дефектов и локализованные поля напряжений, связанные с точечными дефектами или их группами. В этих случаях дефект окружен трехмерным объемом кристалла, который характеризуется усредненной периодичностью и является системой отсчета или основой, относительно которой измеряются отклонения. Наиболее часто встречающийся пример отклонения от идеальной периодической кристаллической решетки получается в результате тепловых колебаний атомов вокруг своих средних положений в решетке.

Простейший вид дефектов второго класса, которые можно обнаружить, — плоский дефект или проходящая через кристалл плоскость двойникования, наличие которой приводит к тому, что элементарные ячейки по одну ее сторону имеют сдвиг или изменение ориентации по отношению к элементарным ячейкам по другую сторону. Тогда, хотя сдвиг или изменение ориентации между двумя частями кристалла можно легко определить, все же нельзя

отнести обе части к одной средней решетке. Для последовательности плоских дефектов или двойников, встречающихся через более или менее случайные произвольные интервалы, могут выполняться некие определенные геометрические соотношения между различными частями кристалла, несмотря на то что периодичность для решетки в целом утрачивается. В обратном пространстве будут появляться хорошо определенные резкие максимумы рассеивающей способности; хотя усредненная решетка не имеет к этому непосредственного отношения, но если все же ее выбирают, значительные отклонения от усредненной периодичности должны наблюдаться в большой части кристалла.

В более сложных случаях дефекты могут давать возрастающие отклонения от любой локально определенной правильной решетки в двух или трех измерениях. По мере того как возрастает частота появления дефектов и их разнообразие, уменьшается расстояние, в пределах которого можно проследить какую-либо корреляцию между атомными положениями, кристалличность материала ухудшается. В пределе, используя ошибки в периодичности, которые встречаются через каждые несколько элементарных ячеек во всех направлениях, можно описать структуру, подобную структуре жидкости. Однако такие крайние случаи встречаются в пределах плохо определенных граничных областей между аморфными и поликристаллическими материалами. Здесь мы ограничимся рассмотрением случаев, когда все же можно определить осевые направления и главные периодичности.

### 7.1.2. Общая формулировка дифракционной задачи.

Поскольку для кристаллов с дефектами или ошибками нельзя использовать специальные формулы для дифракционных интенсивностей, полученные в предыдущей главе для идеальных кристаллов, необходимо вернуться к более ранним формулировкам дифракционной задачи. Общей отправной точкой является уравнение (5.5), в котором функция рассеивающей способности обратного пространства записана с помощью амплитуд атомного рассеяния и положений атомов; таким образом,

$$F(\mathbf{u}) = \sum_i f_i \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_i\}. \quad (7.1)$$

$$J(\mathbf{u}) \equiv |F(\mathbf{u})|^2 = \sum_i \sum_j f_i f_j^* \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}. \quad (7.2)$$

В это выражение невозможно подставить все амплитуды атомного рассеяния и положения всех атомов образца. Интенсивность следует оценивать с помощью статистических соотношений между этими величинами.

Один из подходов к такой оценке заключается в рассмотрении усредненного окружения какого-либо атома или атома определенного сорта. Например, если какой-либо атом из статистически эквивалентного набора обозначить индексом  $n$ , а всего таких атомов  $N_n$ , то каждый из них поочередно можно брать в качестве начала координат и определять его усредненное окружение. Тогда

$$J(\mathbf{u}) = \sum_n N_n f_n \langle \sum_j f_{j-n} \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_n)\} \rangle, \quad (7.3)$$

где скобки  $\langle \rangle$  дают усреднение по всем конфигурациям атомов вокруг атома сорта  $n$ . Для одноатомного твердого тела это сводится к

$$J(\mathbf{u}) = N f^2 \sum_j \langle \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j\} \rangle, \quad (7.4)$$

где  $\mathbf{r}_j$  — положение атома по отношению к началу координат, которое выбирается в центре одного из атомов.

Чтобы рассмотрение носило более общий характер, следует учесть изменение положений атомов со временем. Тогда, как мы видели ранее, в случае чисто упругого рассеяния дифрагированная амплитуда дается усреднением структуры по времени, так что

$$J_{\text{упр}}(\mathbf{u}) = \left| \sum_i f_i \langle \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_i(t)\} \rangle_t \right|^2. \quad (7.5)$$

Обычно при дифракции рентгеновских лучей или электронов измерение интенсивностей не дает возможности различить чисто упругое и неупругое рассеяние. Наблюдаемые интенсивности представляют собой мгновенные интенсивности, усредненные во времени, или

$$\begin{aligned} \langle J_{\text{полн}}(\mathbf{u}, t) \rangle_t &= \langle \sum_i \sum_j f_i f_j \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\} \rangle_t = \\ &= \sum_i \sum_j f_i f_j \langle \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\} \rangle_t. \end{aligned} \quad (7.6)$$

В практически важных случаях усреднение во времени можно считать полностью эквивалентным усреднению в пространстве. Обычно область образца, которая может давать когерентные дифракционные эффекты, ограничена по размерам и много меньше общего облучаемого объема из-за ограничений, накладываемых на когерентность падающего пучка. Поперечная когерентность пучка обычно ограничена до нескольких сотен ангстрем сходимость пучка от конечного некогерентного источника. Когерентность

пучка в направлении распространения ограничена разбросом длин волн до 1 мкм для рентгеновских лучей и еще меньше для нейтронов. Таким образом, полную дифракционную интенсивность от образца можно рассматривать как сумму интенсивностей от очень большого числа независимых, но статистически эквивалентных областей. Это эквивалентно сумме интенсивностей, полученных от любой из областей образца в различные моменты времени. Во времени любая область будет обладать всеми возможными конфигурациями присутствующих атомов и для большого числа областей в любой момент времени будут представлены все возможные конфигурации.

## 7.2. Метод функции Паттерсона

### 7.2.1. Функция Паттерсона для усредненной периодической структуры

Рассмотрение выражений для интенсивности с точки зрения усредненного окружения данного атома, как в уравнениях (7.3) и (7.4), предполагает использование функции Паттерсона, и, в самом деле, такое рассмотрение лежит в основе другого очень мощного метода изучения дифракции от несовершенных кристаллов. Можно непосредственно использовать рассмотрения гл. 5.

Два основных класса несовершенств в кристалле, которые мы различаем, требуют и несколько различных подходов и будут рассматриваться отдельно.

Для случаев, когда можно определить усредненную периодическую решетку, запишем

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle + \Delta\rho(\mathbf{r}), \quad (7.7)$$

где  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$  — распределение электронной плотности для усредненной решетки, которое определяется как не зависящее от времени и периодическое (если пренебречь ограничениями, которые накладываются функцией формы), а  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  представляет собой отклонение от усредненной решетки; оно существенно непериодическое. Отклонение от усредненной решетки может зависеть или не зависеть от времени, а процесс усреднения может проводиться как по времени, так и в пространстве. Как предполагалось выше, эти два случая можно считать эквивалентными. Для процесса рассматриваемого усреднения  $\langle \Delta\rho \rangle = 0$  по определению.

На основании (7.7) можно записать функцию Паттерсона как

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}) &= \{ \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle + \Delta\rho(\mathbf{r}) \} * \{ \langle \rho(-\mathbf{r}) \rangle + \Delta\rho(-\mathbf{r}) \} = \\ &= \{ \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle * \langle \rho(-\mathbf{r}) \rangle \} + \{ \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle * \Delta\rho(-\mathbf{r}) \} + \\ &\quad + \{ \Delta\rho(\mathbf{r}) * \Delta\rho(-\mathbf{r}) \} + \{ \Delta\rho(\mathbf{r}) * \langle \rho(-\mathbf{r}) \rangle \}. \end{aligned} \quad (7.8)$$

С помощью пространственного усреднения функций, не зависящих от времени, второй член можно записать следующим образом:

$$\langle \rho_0(\mathbf{r}) \rangle * \sum_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) * \Delta\rho(-\mathbf{r}),$$

где  $\mathbf{R}_n$  — вектор усредненной решетки. Тогда свертка  $\Delta\rho$  с  $\sum \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  представляет собой суперпозицию функции  $\Delta\rho$  со всеми сдвигами вектора решетки. Таким образом, в каждой точке элементарной ячейки  $\Delta\rho$  усредняется, а по определению оно равно нулю. То же самое применимо и к свертке в четвертом члене выражения (7.8). Следовательно,

$$P(\mathbf{r}) = \{ \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle * \langle \rho(-\mathbf{r}) \rangle \} + \{ \Delta\rho(\mathbf{r}) * \Delta\rho(-\mathbf{r}) \}. \quad (7.9)$$

Такое рассуждение применимо, если для получения усредненной по времени мгновенной функции Паттерсона  $P(\mathbf{r}, 0)$  усреднение проводится не в пространстве, а во времени. Фурье-преобразование выражения (7.9) дает

$$J(\mathbf{u}) = |\bar{F}|^2 + |\Delta F|^2, \quad (7.10)$$

где  $\bar{F}$  и  $\Delta F$  — фурье-преобразования  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$  и  $\Delta\rho$ .

Таким образом, приходим к общему результату: полное распределение рассеивающей способности является суммой определенных раздельно распределения рассеивающей способности для усредненной решетки и распределения отклонений от усредненной решетки. Поскольку  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$  — периодическая функция, то  $|\bar{F}|^2$  будет состоять только из острых пиков в узлах обратной решетки, а на дифракционной картине будут получаться резкие брэгговские отражения. Поскольку  $\Delta\rho$  — непериодическая функция, то  $\Delta\rho * \Delta\rho$  — также непериодическая функция и будет быстро убывать с увеличением расстояния от начала координат. Следовательно,  $|\Delta F|^2$  будет представлять собой непрерывное распределение рассеивающей способности между узлами обратной решетки и, таким образом, будет давать на дифракционной картине диффузное рассеяние. Можно отметить, что для не зависящих от времени возмущений усредненной периодической структуры первые члены в выражениях (7.9) и (7.10) отвечают рассеянию от усредненной по времени структуры, а следовательно, чисто упругому рассеянию, в то время как второй член отвечает неупругому рассеянию.

### 7.2.2. Функция Паттерсона в отсутствие усредненной структуры

Для второго класса кристаллических несовершенств среднюю периодическую решетку определить нельзя и соответственно нельзя разделить резкие брэгговские отражения и диффузное рассеяние, как в предыдущем случае. В общем случае можно оценить функцию Паттерсона для всей структуры или рассмотреть выражение для интенсивности (7.2), используя любые допустимые упрощения.

Для большого числа случаев структуру можно описывать, повторяя один или несколько известных элементов структуры с непостоянными периодами. Например, структуру можно составить из идентичных атомных плоскостей, расстояния между которыми непостоянны, или из идентичных и параллельных атомных прямых, расположенных на разных расстояниях друг от друга по двум направлениям, перпендикулярным их длине, или из идентичных блоков атомов, разделенных разными расстояниями в трех измерениях. В этих случаях распределение электронной плотности можно записать в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) * d(\mathbf{r}), \quad (7.11)$$

где функция распределения  $d(\mathbf{r})$  является набором дельта-функций, представляющих положение точек отсчета для получения структурных единиц  $\rho_0(\mathbf{r})$  в каждом отдельном случае. Функция Паттерсона будет иметь вид

$$P(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) * \rho_0(-\mathbf{r}) * d(\mathbf{r}) * d(-\mathbf{r}), \quad (7.12)$$

а распределение рассеивающей способности в обратном пространстве

$$J(\mathbf{u}) = |F_0(\mathbf{u})|^2 |D(\mathbf{u})|^2. \quad (7.13)$$

Таким образом, функцию рассеивающей способности для определенной структурной единицы можно сначала рассчитать, а затем умножить на функцию, соответствующую функции распределения.

Если же в рассмотрение берут более одного типа структурных единиц, то можно записать

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_n(\mathbf{r}) * d_n(\mathbf{r}). \quad (7.14)$$

Тогда выражения для  $P(\mathbf{r})$  и  $J(\mathbf{u})$  включают в себя члены с векторными произведениями, и они соответственно более сложные.

Для иллюстрации рассмотрения дифракционных задач для двух классов кристаллических нарушений, обсуждавшихся выше, мы

разработали несколько простых примеров, в которых используется как непосредственный расчет интенсивностей из уравнения (7.2), так и расчет с помощью функции Паттерсона. В дальнейшем эти примеры послужат нам основой для рассмотрения более сложных задач, с которыми мы встретимся в последующих главах части IV.

### 7.3. Отклонения от усредненной решетки

#### 7.3.1. Распределенные вакансии: отсутствие релаксации

В качестве первого простого примера рассмотрим одноатомный кристалл с простой структурой. Пусть имеются  $N$  атомных положений, из которых  $n$  положений, распределенных случайным образом, не заняты. При этом пренебрегаем любыми смещениями атомов из их равновесных положений в решетке (релаксация).

Тогда рассеивающую способность  $J(\mathbf{u})$  можно оценить из уравнения (7.2) путем последовательного рассмотрения различных возможных векторов  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ .

Для  $i=j$  и  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = 0$  будет  $N-n$  векторов, для которых  $f_i = f_j = f$ , и  $n$  векторов, для которых  $f_i = f_j = 0$ , так что вклад в рассеяние будет составлять  $(N-n)f^2$ .

Для любой другой длины вектора вероятность обнаружить атом в точке  $i$  будет равна  $(N-n)/N$ , а в точке  $j$  она будет равна  $(N-n)/N$ , так что вклад в  $J(\mathbf{u})$  составит

$$\left(\frac{N-n}{N}\right)^2 f^2 \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\}.$$

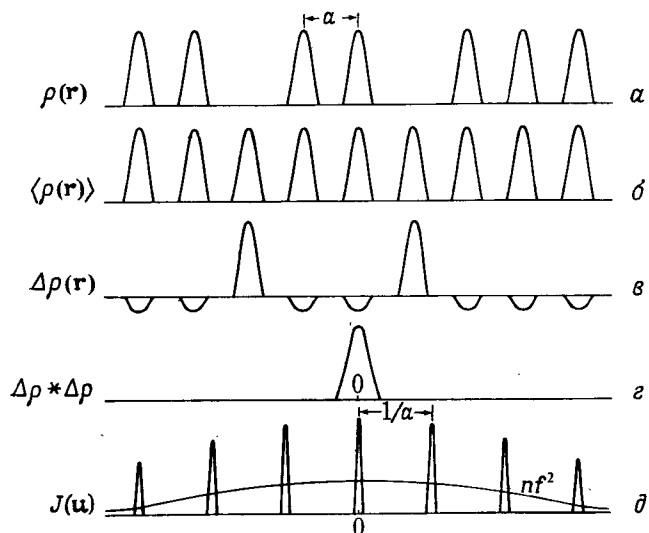
Тогда

$$\begin{aligned} J(\mathbf{u}) &= (N-n)f^2 + \left(\frac{N-n}{N}\right)^2 f^2 \sum_{i \neq j} \sum \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\} = \\ &= \left(\frac{N-n}{N}\right)^2 f^2 \sum_i \sum_j \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\} + (N-n)f^2 - \frac{(N-n)^2}{N} f^2. \end{aligned}$$

В этом выражении мы устранили ограничение  $i \neq j$  при суммировании путем добавления и вычитания нулевого члена. Для  $J(\mathbf{u})$  получаем

$$J(\mathbf{u}) = \left(\frac{N-n}{N}\right)^2 f^2 \sum_i \sum_j \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\} + \frac{n(N-n)}{N} f^2. \quad (7.15)$$

Первый член (7.15) представляет рассеивающую способность для полностью упорядоченной решетки без дефектов, но со средней амплитудой атомного рассеяния, уменьшенной в отношении



Фиг. 7.1. Одномерные диаграммы.

$a$  — распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  для структуры с произвольно распределенными вакансиями;  $b$  — для периодической усредненной структуры  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ ;  $c$  — отклонение  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  от усредненной структуры;  $d$  — функция Паттерсона для этой функции отклонения;  $e$  — распределение рассеивающей способности в обратном пространстве, обнаруживающее резкие пики на фоне диффузного рассеяния.

$(N-n)/N$ . Второй член описывает непрерывное распределение рассеивающей способности в обратном пространстве, он спадает как  $f^2$  с ростом  $|\mathbf{u}|$ , а величина его пропорциональна числу дефектов (если  $n \ll N$ ). Это равносильно рассеянию от  $n$  независимых изолированных атомов.

С другой стороны, можно исходить из формулировок, представленных уравнениями (7.7), (7.9) и (7.10). Усредненная структура будет периодической функцией  $\rho_0(\mathbf{r})$ , уменьшенной в каждой точке решетки в  $(N-n)/N$  раз. В результате распределение  $|\bar{F}|^2$  будет таким же, как для кристалла в отсутствие вакансий, но вес каждого острого пика в узле обратной решетки уменьшается в  $(N-n)^2/N^2$  раз. Отклонение от усредненной решетки будет составлять  $(N-n)\rho_0(\mathbf{r})/N$  для каждого положения, где есть вакансия, и  $-\rho_0(\mathbf{r})/N$  для каждого положения, где вакансии нет, как показано на фиг. 7.1. Начальный пик Паттерсона  $\Delta\rho$  будет

$$\begin{aligned} \rho_0(\mathbf{r}) * \rho_0(\mathbf{r}) \left[ n \left( \frac{N-n}{N} \right)^2 + (N-n) \left( \frac{n}{N} \right)^2 \right] = \\ = \frac{n(N-n)}{N} \rho_0(\mathbf{r}) * \rho_0(\mathbf{r}). \quad (7.16) \end{aligned}$$

Для любых других пиков Паттерсона будет иметь место  $n$  вкладов с весом

$$\frac{n}{N} \left\{ \left( \frac{N-n}{N} \right) \left( -\frac{n}{N} \right) + \left( \frac{n}{N} \right) \left( \frac{N-n}{N} \right) \right\},$$

если в качестве начала координат брать вакантные положения, и  $N-n$  вкладов с весом

$$\left( \frac{N-n}{N} \right) \left\{ \left( \frac{N-n}{N} \right) \left( -\frac{n}{N} \right) + \left( \frac{n}{N} \right) \left( \frac{N-n}{N} \right) \right\},$$

когда за начало координат берется атом. В каждом случае выражение в фигурных скобках, представляющее случайный весовой множитель высоты пика в соответствии с его занятостью, равно нулю.

Следовательно, для дефектной решетки функция Паттерсона состоит лишь из начального пика. Общее распределение рассеивающей способности изменяется тогда в  $(N-n)^2/N^2$  раз по сравнению с распределением для кристалла без вакансий плюс [в соответствии с формулой (7.16)]

$$\mathcal{F} \{ \Delta\rho * \Delta\rho \} = \frac{n(N-n)}{N} f^2,$$

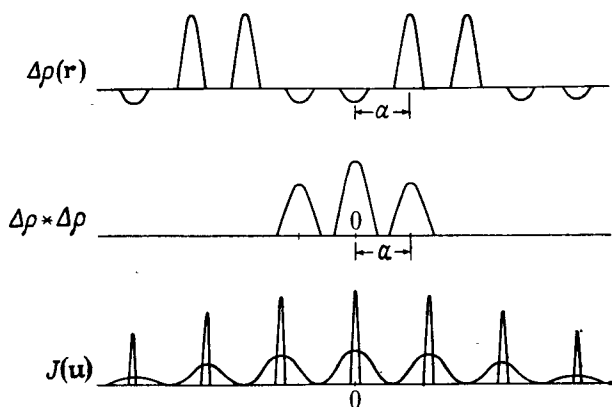
как в уравнении (7.15).

### 7.3.2. Вакансии, сгруппированные в кластеры

Особым преимуществом рассмотрения рассеяния с помощью функции Паттерсона является возможность немедленной оценки формы диффузного рассеяния для любого вида дефекта и во многих случаях быстрой количественной оценки величины функции рассеивающей способности.

Возьмем, например, случай, подобный рассмотренному в разд. 7.3.1, но с тем отличием, что вакансии распределены не случайно, а до некоторой степени преимущественно и образуют группы — кластеры. Будем считать, что эти вакансии образуют пары, параллельные общей оси. Для такого же общего числа вакансий  $n$  усредненная структура, а также  $|\bar{F}|^2$  будут в точности такие же, как в разд. 7.3.1.

Начальный пик  $\Delta\rho * \Delta\rho$  будет таким же, как и в разд. 7.3.1, и не будет никакой корреляции для межатомных векторов, величина которых превышает расстояние до ближайшего соседа, как показано на фиг. 7.2; на расстояниях, соответствующих расстояниям до ближайших соседей, будут находиться пики с весом  $n(N-n)/2N$ , поскольку вероятность нахождения какой-либо вакансии на расстоянии  $a$  от данной вакансии составляет половину



Фиг. 7.2. Отклонение от усредненной структуры, соответствующая функция Паттерсона и распределение рассеивающей способности для случая, подобно-го представленному на фиг. 7.1, когда вакансии встречаются парами.

вероятности нахождения вакансии на нулевом расстоянии. Тогда диффузное рассеяние будет модулироваться с периодичностью  $a^{-1}$  и

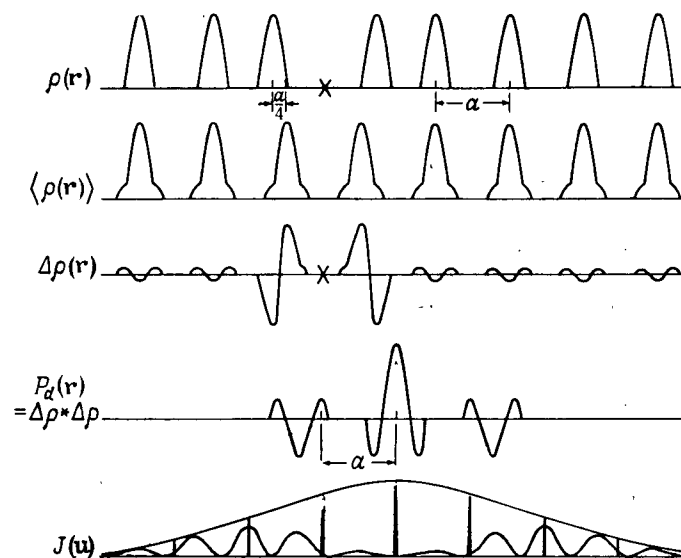
$$|\Delta F(\mathbf{u})|^2 = \frac{n(N-n)}{N} f^2 (1 + \cos\{2\pi a u\}). \quad (7.17)$$

Если в одном направлении попадутся прямые, соединяющие более двух вакансий, то корреляция таких векторов будет давать пики на функции Паттерсона дефектной решетки дальше от начала координат, а модуляция функции диффузного рассеяния будет обладать более резкими пиками вблизи положений в обратной решетке. Подобным же образом при стремлении к образованию трехмерных скоплений вакансий функция Паттерсона будет обнаруживать корреляцию в трех измерениях, а модуляция диффузной части интенсивности будет появляться во всех направлениях.

Эта простая теория с весьма незначительными изменениями применима для определения рассеяния от кристаллов с атомами внедрения, расположенными беспорядочно или кластерами, занимающими правильные атомные положения (твердый раствор замещения).

### 7.3.3. Релаксация решетки

До сих пор мы пренебрегали влиянием точечных дефектов на окружающие атомы. При наличии атомов внедрения и в меньшей степени вакансий окружающие их атомы могут смещаться из своих средних положений в решетке на расстояния, составляющие зна-



Фиг. 7.3. Те же функции, что и на фиг. 7.1, для случая одномерной структуры, в которой легкие атомы замещения в точке X смещают своих ближайших соседей на расстояние  $a/4$ .

чительные доли размеров элементарной ячейки. Эта релаксация окружающих областей решетки может влиять на большое число атомов, а также может привести к эффектам диффузного рассеяния, выраженным более явно, чем рассмотренное выше рассеяние от самих дефектов.

Рассмотрим для простоты идеальный одномерный случай, когда  $n$  небольших по размеру атомов с пренебрежимо малой амплитудой рассеяния внедряются случайным образом в решетку в положения на середине расстояний между атомами решетки. Атомы из ближайшего окружения будут смещены на расстояние  $a/4$ , в то время как остальные атомы не имеют заметного смещения, как показано на фиг. 7.3. В таком случае усредненная решетка имеет пики с весом  $(N-n)\rho_0(\mathbf{r})/N$  в каждом узле решетки и дополнительные пики с весом  $n\rho_0(\mathbf{r})/N$  на расстояниях  $\pm a/4$  от узлов. Следовательно,  $F(\mathbf{u})$  будет модулироваться множителем

$$\frac{N-n}{n} + 2 \frac{n}{N} \cos 2\pi (au/4),$$

а резкие пики рассеивающей способности в  $|F(\mathbf{u})|^2$  будут умножаться на



$$\left\{ 1 + 2 \frac{n}{N-n} \cos 2\pi (au/4) \right\}^2 \left( \frac{N-n}{N} \right)^2.$$

При рассмотрении векторов между положительными и отрицательными пиками  $\Delta(\mathbf{r})$  видно, что функция Паттерсона для дефектного кристалла будет иметь положительный пик с относительным весом 4 в начале координат и отрицательные пики с относительным весом 2 в положениях  $x = \pm a/4$ . При этом будет возникать такая же группировка обращенных пиков вблизи  $x = \pm 5a/4$ . Таким образом, распределение диффузного рассеяния будет записываться в виде

$$\frac{n(N-n)}{N} f^2 \left( 1 - \cos 2\pi \frac{au}{4} \right) \left\{ 1 - \cos 2\pi \left( \frac{5au}{4} \right) \right\}. \quad (7.18)$$

Отмечается, что поскольку интегральное значение  $\Delta\rho * \Delta\rho$  равно нулю, функция диффузного рассеяния равна нулю в начале координат обратного пространства. Не считая спада  $f^2$ , максимум диффузного рассеяния находится в положении, соответствующем обратной величине смещений атомов.

Это иллюстрирует общий принцип, состоящий в том, что диффузное рассеяние, возникающее в результате смещений атомов без какого-либо изменения амплитуды рассеяния, равно нулю в начале координат обратной решетки и возрастает с углом рассеяния. В то же время интенсивность резких брэгговских отражений уменьшается пропорционально множителю, который равен единице для  $|\mathbf{u}|=0$  и уменьшается по мере уменьшения  $|\mathbf{u}|$ .

В моделях, более близких к реальным, релаксация вблизи точечного дефекта не ограничивается лишь атомами из ближайшего окружения: имеют место смещения атомов, которые постепенно уменьшаются с удалением от центра расширения или сжатия по трем измерениям. Тогда корреляция функции Паттерсона для кристалла с дефектами распространяется на большие расстояния. Рассеивающая способность при диффузном рассеянии обнаруживает постоянное повсеместное возрастание с увеличением  $|\mathbf{u}|$ , кроме спада с  $f^2$ , и стремится образовать локальные максимумы вблизи положений узлов обратной решетки. Уменьшение резких пиков при возрастании угла, которое добавляется к спаду  $f^2$ , в первом приближении можно выразить как  $\{-\beta u^2\}$ ; таким образом, оно имеет форму, подобную фактору Дебая—Валлера для теплового движения (см. также гл. 12). Такой результат получается из-за того, что при учете всех атомных смещений пики усредненной решетки  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$  размываются, как если бы мы делали свертку с какой-либо функцией, подобной гауссовой.

### 7.3.4. Тепловые колебания — модель Эйнштейна

В заключение, как пример зависящего от времени возмущения решетки, рассмотрим случай простой одноатомной решетки, в которой все атомы колеблются независимо вокруг своих средних положений в решетке. В гармоническом приближении можно предположить, что усредненная во времени функция электронной плотности вблизи каждой точки решетки получается при размытии атома гауссовой функцией.

В одномерном случае для простоты запишем

$$\langle \rho(x) \rangle_t = \sum_n \delta(x - na) * \rho_0(x) * (\pi b^2)^{-1/2} \exp\{-x^2/b^2\}. \quad (7.19)$$

Тогда

$$\bar{F} = F_0(\mathbf{u}) \sum_h \delta(u - h/a) \exp\{-\pi^2 b^2 u^2\}$$

и

$$|\bar{F}|^2 = |F_0(\mathbf{u})|^2 \exp\{-2\pi^2 b^2 u^2\} \sum_h \delta(u - h/a). \quad (7.20)$$

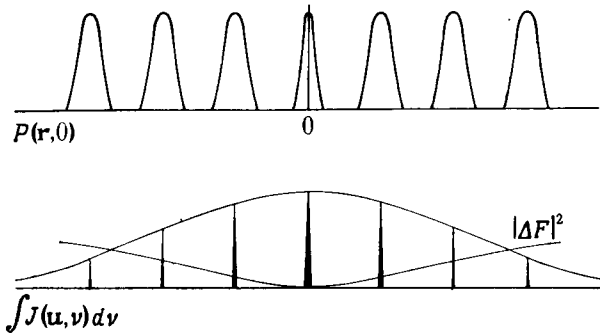
Таким образом, если  $b$  — среднеквадратичное отклонение атома от своего положения в решетке, то интенсивности резких отражений уменьшаются пропорционально фактору Дебая—Валлера  $\exp\{-2\pi^2 b^2 u^2\}$ .

Слегка изменяя сделанную нами ранее процедуру, найдем теперь диффузное неупругое рассеяние как разницу между общим рассеянием и упругим рассеянием, которое получается от усредненной структуры.

Если все атомы размываются с помощью свертки с гауссовой функцией, используемой в (7.19), и при этом нет корреляции между колебаниями отдельных атомов, то распределение длин межатомных векторов между двумя атомами будет зависеть от размытия положений обоих атомов. Тогда пики Паттерсона будут размываться соответственно свертке

$$\begin{aligned} (\pi b^2)^{-1/2} \exp\{-x^2/b^2\} * (\pi b^2)^{-1/2} \exp\{-x^2/b^2\} = \\ = (2\pi b^2)^{-1/2} \exp\{-x^2/2b^2\}. \end{aligned} \quad (7.21)$$

Это справедливо для всех пиков Паттерсона, за исключением начального, поскольку вектор от центра атома до самого себя всегда равен нулю (каждый атом «видит» себя в покое). Таким образом, общую усредненную во времени функцию Паттерсона можно запи-



Фиг. 7.4. Одномерные диаграммы, иллюстрирующие функцию Паттерсона и соответствующие распределения рассеивающей способности для атомных колебаний, не имеющих корреляции (модель Эйнштейна).

сать в виде

$$P(x, 0) = N\rho_0(x) * \rho_0(x) * \left[ \delta(x) + \sum_{n \neq 0} \delta(x - na) * (2\pi b^2)^{-1/2} \exp\{-x^2/2b^2\} \right], \quad (7.22)$$

а рассеивающую способность — в виде

$$\int J(u, v) dv = N |F_0|^2 \exp\{-2\pi^2 b^2 u^2\} \sum_h \delta(u - h/a) + N |F_0|^2 [1 - \exp\{-2\pi^2 b^2 u^2\}]. \quad (7.23)$$

Здесь первый член отвечает упругому рассеянию от усредненной решетки, как было показано в уравнении (7.20). Второй член представляет диффузное неупругое рассеяние. Его форма иллюстрируется фиг. 7.4.

Как мы видели для случая статических смещений атомов из своих средних положений в решетке, корреляция между смещениями атомов будет модулировать диффузное фоновое рассеяние. Если соседние атомы стремятся двигаться в одном и том же направлении синхронно, как при акустических колебаниях решетки, то диффузное рассеяние будет давать максимумы в узлах обратной решетки.

## 7.4. несовершенные кристаллы в отсутствие усредненной решетки

### 7.4.1. непостоянный интервал между плоскостями решетки

Одним из немногих случаев, для которых можно просто определить непериодическую структуру и получить простое аналитическое решение дифракционной задачи, является случай идентичных параллельных атомных плоскостей (или слоев, составленных несколькими плоскими массивами атомов), уложенных таким образом, что расстояние между ними неодинаково. нечто подобное наблюдается экспериментально; эта модель может считаться правдоподобной для некоторых кристаллов глинистых минералов, например для кристаллов, в которых двумерные бесконечные слои, состоящие из плотно упакованных пакетов атомов кислорода и металлических атомов в октаэдрических или тетраэдрических положениях, связаны между собой слабым взаимодействием. В такой структуре изменение числа либо природы ионов или молекул, лежащих в промежутках между этими пакетами, может изменить расстояние между самими пакетами, не меняя их относительной ориентации.

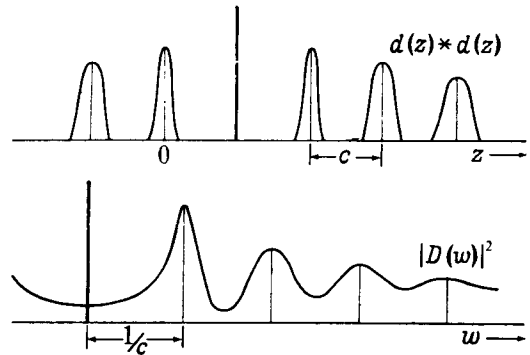
Согласно (7.11), эту структуру можно описать с помощью распределения электронной плотности отдельных пакетов  $\rho_0(\mathbf{r})$  и одномерной функции распределения  $d(z)$ , причем набор дельта-функций дает положения соответствующих эквивалентных точек отсчета в пределах пакетов:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) * d(0, 0, z). \quad (7.24)$$

Если можно предположить, что  $\rho_0(\mathbf{r})$  известно, то задача сводится к определению  $d(z)$  или  $d(z) * d(z)$  и к выводу  $|D(u)|^2$  для использования в формуле (7.13).

При этом считается, что функция  $\rho_0(\mathbf{r})$  обладает периодичностью  $a, b$  в направлениях  $x$  и  $y$ , но она непериодична и имеет ограниченную протяженность (5–15 Å) в направлении  $z$ . Тогда  $|F_0(\mathbf{u})|^2$  будет состоять из набора бесконечных прямых, параллельных оси  $w$  обратного пространства с постоянными интервалами  $a^*, b^*$  в направлениях  $u$  и  $v$ . Изменение рассеивающей способности вдоль этих направлений будет зависеть от относительных положений атомов внутри пакетов.

Чтобы найти модель для  $d(z) * d(-z)$ , предположим, что расстояние между двумя произвольными пакетами не влияет на расстояние между любыми другими пакетами. Далее предположим, что все расстояния между соседними пакетами дают гауссово распределение вблизи некоторого среднего значения  $c$ . Тогда одномерная функция корреляции  $d(z) * d(-z)$  имеет форму, показанную на фиг. 7.5.



Фиг. 7.5. Функция распределения Паттерсона и ее фурье-преобразование для случая параллельных атомных плоскостей со случайным образом изменяющимися межплоскостными расстояниями.

Для  $z=0$  имеем дельта-функцию веса  $N$ , соответствующую нулевому расстоянию от каждой точки отсчета до самой себя. Вблизи  $z=\pm c$  находится гауссов пик с полушириной  $\gamma$ , соответствующий распределению расстояний до ближайших соседей. Вблизи  $z=\pm 2c$  будет более широкий гауссов пик, поскольку для каждого положения пакета, который является ближайшим соседом данного, имеется гауссово распределение расстояний до следующего или второго ближайшего соседнего пакета.

Тогда второй ближайший соседний пакет имеет распределение положений по отношению к начальному положению вида

$$\begin{aligned} (\pi\gamma^2)^{-1/2} \exp\{-z^2/\gamma^2\} * (\pi\gamma^2)^{-1/2} \exp\{-z^2/\gamma^2\} = \\ = (2\pi\gamma^2)^{-1/2} \exp\{-z^2/2\gamma^2\}. \end{aligned} \quad (7.25)$$

Подобным же образом для  $n$ -го ближайшего соседнего пакета по отношению к данному размытие положений будет даваться  $n$ -кратной сверткой распределения расстояний до ближайшего соседа. Тогда функция Паттерсона от  $d(z)$  может быть записана так:

$$d(z) * d(-z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(z - nc) * \frac{1}{(\pi |n| \gamma^2)^{1/2}} \exp\{-z^2/|n| \gamma^2\}. \quad (7.26)$$

Отметим необходимость подстановки  $|n|$  для того, чтобы распределение было симметричным. Фурье-преобразование выражения (7.26) дает

$$\begin{aligned} |D(w)|^2 &= \sum_n \exp\{-\pi^2 w^2 |n| \gamma^2\} \exp\{2\pi i w n c\} = \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\{-\pi^2 w^2 \gamma^2 \mp 2\pi i w c |n|\}, \end{aligned} \quad (7.27)$$

где знак минус относится к положительным значениям  $n$ .

Используя соотношение  $\sum_0^{\infty} x^n = (1-x)^{-1}$ , получаем

$$\begin{aligned} |D(w)|^2 &= [1 - \exp\{-\pi^2 w^2 \gamma^2 + 2\pi i w c\}]^{-1} + \\ &+ [1 - \exp\{-\pi^2 w^2 \gamma^2 - 2\pi i w c\}]^{-1} - 1 = \\ &= \frac{1 - \exp\{-2\pi^2 w^2 \gamma^2\}}{1 + \exp\{-2\pi^2 w^2 \gamma^2\} - 2 \exp\{-\pi^2 w^2 \gamma^2\} \cos 2\pi w c}. \end{aligned} \quad (7.28)$$

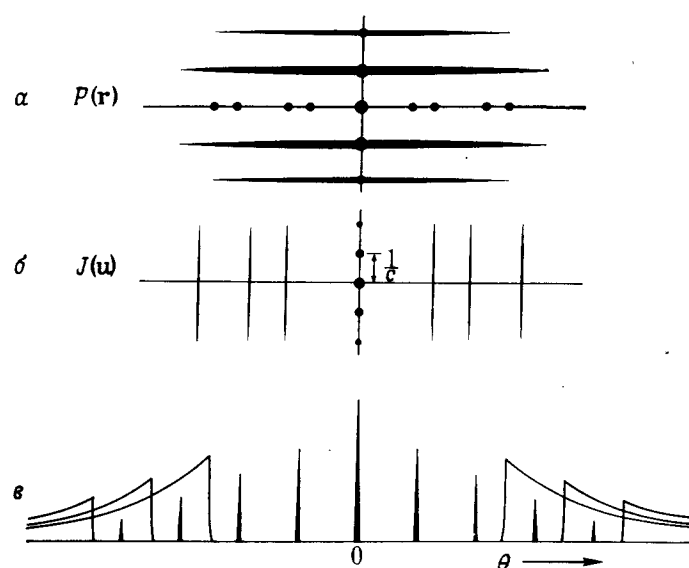
Фиг. 7.5 дает форму этой функции. В точке  $w=0$  имеем дельта-функцию, а в точках  $w=l/c$  — максимумы для целочисленных  $l$ . Высоты максимумов даются выражением

$$\left| D\left(\frac{l}{c}\right) \right|^2 = \frac{1}{l^2} \frac{2c^2}{\pi^2 \gamma^2}, \text{ если } l^2 \gamma^2 \ll c^2. \quad (7.29)$$

Между максимумами при  $w=(2l+1)/2c$  минимумы имеют значения, которые сначала возрастают с  $w^2$ . Ширина максимумов возрастает приблизительно как  $l^2$ .

Общее распределение рассеивающей способности получается умножением этой функции на значения  $|F_0(u)|^2$ . Следовательно, оно содержит набор прямых, расположенных на равных расстояниях друг от друга и параллельных направлению  $w$ , имеет резко ограниченные узлы на плоскости  $(uv)$  и все более диффузные максимумы по мере возрастания расстояния от этой плоскости.

Такой результат показывает, чего можно ожидать для более сложных случаев, для которых нарушение постоянства межплоскостных расстояний наблюдается для большего числа измерений. Двумерным эквивалентом будет случай длинных стержнеобразных молекул, упакованных с почти совершенным упорядочением в направлении стержней, причем эквивалентные атомы всех стержней располагаются в одной плоскости, но с различными расстояниями между самими стержнями, что получается из-за случайных изменений боковых групп атомов, связанных с молекулами. Пример в трех измерениях можно получить при упаковке больших молекул в решетку, которая является неправильной, так как присутствие неупорядоченных боковых групп или поглощенных атомов приводит к изменению расстояний между молекулами во всех направлениях. В каждом случае максимумы рассеивающей спо-



Фиг. 7.6.  $\alpha$ —функция Паттерсона и  $\beta$ —соответствующее распределение в обратном пространстве для турбостратной структуры, состоящей из параллельных, расположенных на равных расстояниях атомных плоскостей, имеющих произвольные относительные ориентации осей в пределах плоскости.  $\epsilon$ —вид порошкограммы от такой структуры, которая состоит из резких колец, соответствующих рефлексам  $00l$ , и широких несимметричных пиков, соответствующих рефлексам  $hkl$  с интенсивностью, которая является непрерывной функцией переменной  $l$ , но при целочисленных значениях  $h, k$ .

способности в обратном пространстве все более уширяются в направлениях нерегулярностей в реальном пространстве.

#### 7.4.2. Разупорядоченные ориентации

Когда разупорядочение структурных единиц включает относительный поворот наряду со смещением или только поворот, использовать функцию распределения для упрощения функции Паттерсона становится невозможным; тогда необходимо вывести из первых принципов либо выражения для интенсивностей (7.2), либо функцию Паттерсона.

В качестве примера, иллюстрирующего вышесказанное, рассмотрим случай «турбостратной» структуры, которая использовалась в качестве модели для рассмотрения дифракции от слабокристаллического углерода. Предполагается, что плоские слои атомов углерода, подобные слоям в структуре графита, упакованы с постоянным расстоянием между слоями и что это расстояние —

единственный постоянный параметр структуры. Никакой связи между относительными поворотами или трансляциями в пределах плоскостей соседних слоев не существует.

Можно сразу представить себе функцию Паттерсона, как показано на фиг. 7.6,  $\alpha$ , где приведено плоское сечение, перпендикулярное плоскости слоев. В плоскости  $(x, y)$ , проходящей через начало функции  $P(\mathbf{r})$  параллельно слоям, каждый слой будет давать правильный двумерный набор пиков Паттерсона, соответствующих гексагональной структуре слоев. Но поскольку ориентации в этой плоскости произвольны, функция Паттерсона одного слоя будет повернута так, чтобы давать набор резких колец в плоскости  $(x, y)$ . Все векторы с координатой  $z$ , равной  $nc$ , при  $n \neq 0$  будут иметь одинаковые веса, поскольку вероятность того, что встретится межатомный вектор, не зависит от координат  $x, y$ . Следовательно, функция Паттерсона будет содержать набор плоскостей электронной плотности, не имеющих правильной структуры и расположенных на равных интервалах  $c$ , параллельных плоскости  $(x, y)$ , но не включающих плоскость, проходящую через начало координат. Относительные веса этих плоскостей будут уменьшаться с расстоянием от начала, если принять во внимание конечную протяженность совокупности слоев.

Используя фурье-преобразование для получения  $J(\mathbf{u})$ , разделим  $P(\mathbf{r})$  на две части. Набор параллельных, не имеющих правильной структуры слоев, расположенных на расстояниях  $c$  друг от друга, включая плоскость, проходящую через начало функции  $P(\mathbf{r})$ , дает набор резких пиков на расстояниях  $1/c$  друг от друга в направлении  $\omega$  в обратном пространстве. Вычитание плоскости, проходящей через начало  $P(\mathbf{r})$ , дает отрицательную непрерывную линию в направлении  $\omega$ , проходящую через начало функции  $J(\mathbf{u})$ , но это компенсируется общим положительным фоном интенсивности, возникающим из-за начального пика функции  $P(\mathbf{r})$ . Ряд резких колец в плоскости  $(x, y)$  функции  $P(\mathbf{r})$  дает набор концентрических цилиндров в обратном пространстве с осью, совпадающей с направлением  $\omega$ . Они отвечают набору параллельных прямых сечения функции  $J(\mathbf{u})$ , показанных на фиг. 7.6,  $\beta$ .

Поскольку можно предположить, что скопления параллельных слоев имеют конечную протяженность, резкие пики и цилиндры рассеивающей способности будут уширяться с помощью свертки с соответствующими преобразованиями формы. Если расстояния между слоями не строго постоянны, то резкие пики на центральной линии функции  $J(\mathbf{u})$  будут все более уширяться так, как показано на фиг. 7.5,  $\epsilon$ .

Можно представить себе общий вид порошкограммы от большого числа случайным образом ориентированных совокупностей слоев, рассматривая сначала функцию  $J(\mathbf{u})$ , которая вращается вокруг начала обратного пространства, а затем ее пересечение

со сферой Эвальда. Результат представлен на фиг. 7.6, в. Резкие пики дадут резкие кольца порошкограммы. Цилиндры рассеивающей способности дадут уширенные кольца большой интенсивности при минимальном угле рассеяния, соответствующем радиусу цилиндра; для более высоких значений углов интенсивность будет падать все более и более медленно. Эти компоненты, показанные отдельно на фиг. 7.6, в, будут складываться и давать полную интенсивность.

Разумеется, полная случайность относительных ориентаций и трансляций смежных слоев, которую мы предположили, — очень сильное упрощение. Наличие любой корреляции между слоями приведет к появлению некоторой структуры в плоскостях функции  $P(\mathbf{r})$ , не проходящих через начало, с последующей модуляцией рассеивающей способности в цилиндрах функции  $J(u)$  и модификацией простой формы широких пиков порошкограммы.

Более сложные формы разупорядоченности ориентаций и относительных трансляций в одном, двух и трех измерениях часто возникают в слабокристаллических материалах. Мы попытались показать значение метода функции Паттерсона как быстрого и обычно адекватного способа описания состояния порядка и определения результирующего вида распределения в обратном пространстве и, таким образом, определения наблюдаемых интенсивностей. В части IV книги мы используем эти, а также более общепринятые методы для детального изучения нескольких случаев дифракции от несовершенным образом упорядоченных систем, представляющих особый интерес.

## ЗАДАЧИ

1. Рассмотреть одномерный набор атомов в виде правильно расположенных молекул АВ, причем расстояние между атомами А и В в молекуле составляет одну треть расстояния между центрами молекул. С интервалами примерно в  $T$  с каждая молекула сталкивается концами с другой молекулой (время удара очень коротко в сравнении с  $T$ ). Корреляция между соударениями соседних молекул отсутствует. Найти интенсивности упругого и неупругого рассеяния от такой совокупности молекул, а также энергетические изменения, которые будут наблюдаться, если возможно достаточное разделение энергий.

2. Постулируется, что избыточные атомы можно вводить в графенцентрированную кубическую решетку металла с помощью «растщепленного внедрения»; например, атом с относительными координатами  $1/2, 1/2, 0$  замещается двумя атомами с координатами  $1/2, 1/2, 1/4$  и  $1/2, 1/2, -1/4$ . В кристалл, содержащий  $N$  атомов, вводится малое число  $n$  пар атомов замещения при случайном распределении по положениям и ориентациям относительно трех симмет-

рически эквивалентных направлений. Как это отразится на резких брэгговских отражениях? Какое диффузное рассеяние произойдет при этом? (Эффектами релаксации пренебречь.)

3. Сложный оксид имеет структуру типа вольфрамовой бронзы, состоящую в основном из почти плотно упакованного набора атомов кислорода с атомами металла в октаэдрических положениях. Вдоль оси  $c$  элементарной ячейки проходит открытый канал диаметром  $\sim 4\text{Å}$ , не содержащий атомов кислорода. В канале существуют эквивалентные положения  $0, 0, 1/4$  и  $0, 0, 3/4$ , в которых может находиться тяжелый металлический атом. В каждом таком канале (один на элементарную ячейку) тяжелый атом может находиться только в одном из этих двух положений, но не в обоих одновременно. Выбор этих двух положений варьируется случайным образом при переходе от одного канала к другому. Каким образом это случайное распределение влияет на резкие брэгговские отражения и какое диффузное рассеяние при этом имеет место? Как повлияет на дифракционные эффекты тенденция к упорядочению, например, такая, что если тяжелый атом занимает положение  $0, 0, 1/4$  в одном канале, то в соседних каналах это положение имеет тенденцию быть свободным?

4. Длинные прямые идентичные молекулы с периодической структурой вдоль своих осей укладываются в гексагональный плотноупакованный массив, однако корреляция между положением молекул вдоль их осей отсутствует. Каков будет вид функции Паттерсона для такого массива? Какова форма распределения рассеивающей способности в обратном пространстве? Каким образом будут влиять на эти функции в реальном и обратном пространствах нерегулярные изменения расстояний между молекулами, такие, что усредненное расположение, которое отвечало бы гексагональной упаковке, можно было бы получить не более чем для нескольких повторяющихся расстояний?

ЧАСТЬ III

ДИНАМИЧЕСКОЕ  
РАССЕЯНИЕ

## Дифракция на совершенных кристаллах

### 8.1. Многократное когерентное рассеяние

Рассеяние любым трехмерным объектом должно в принципе включать в себя процессы многократного рассеяния. Излучение, рассеянное одной частью объекта, будет проходить через другие его части и вновь рассеиваться.

Мы видели, что кинематическое приближение, или приближение однократного рассеяния, очень полезно и достаточно обоснованно для широкого круга экспериментов по дифракции. Теперь мы изучим наиболее общий случай динамического рассеяния, в котором рассматривается когерентное взаимодействие многократно рассеянных волн.

Для некогерентных источников конечных размеров и для значительного диапазона длин волн наблюдаемые интенсивности могут быть получены суммированием интенсивностей отдельных точечных источников с одинаковой длиной волны. Следовательно, мы можем начать с рассмотрения полностью когерентного падающего излучения, для которого суммируются амплитуды всего многократно рассеянного излучения.

Если атомы в образце размещены строго периодически, то можно определить относительные фазы волн, рассеянных разными атомами, и соответствующим образом сложить волновые амплитуды. Любой беспорядок в положениях атомов или любые несовершенства кристаллов, которые нарушают строгий порядок в кристаллической решетке, будут вносить изменения в соотношение фаз волн, рассеянных разными атомами. Если подобные нарушения становятся существенными, то в выражениях для интенсивностей происходит усреднение фазовых множителей и могут быть потеряны более яркие динамические эффекты (гл. 16).

Поэтому исследование природы динамического рассеяния мы начнем с идеального случая совершенного кристалла в когерентном монохроматическом излучении. Интенсивность дифрагированных волн, возникших в кристалле, будет зависеть от сечения рассеяния или от амплитуды атомного рассеяния электронов и направления падающего пучка по отношению к кристаллическим

плоскостям. Вклад эффектов многократного рассеяния будет зависеть от этих факторов, а также от размеров образца. Можно ожидать, что существует большое разнообразие эффектов и значительные различия для разных типов излучений, которые мы обсуждаем. Однако в теории существует обычный прием, который позволяет оценить основные типы наблюдаемых явлений. Для этой цели мы представим эти явления в наиболее простой форме.

Важное различие между дифракцией рентгеновских лучей и дифракцией электронов вытекает из того, что для рентгеновских лучей нельзя пренебречь эффектами поляризации. При рассеянии на большие углы поляризационный фактор для каждого процесса рассеяния может меняться от нуля до единицы<sup>1</sup>. Поэтому типы процессов многократного рассеяния, которые в случаях рассеяния электронов на малые углы были бы эквивалентными, в случае рентгеновских лучей должны быть четко дифференцированы. Но, поскольку адекватные оценки этих сложностей содержатся в литературе, здесь мы их приводить не будем, разве что иногда сошлемся на некоторые результаты для рентгеновских лучей, чтобы показать, насколько они отличаются от результатов более простой скалярно-волновой теории дифракции.

Второе важное различие для разных типов излучений возникает из относительной силы взаимодействия с веществом. Для рентгеновских лучей и нейтронов амплитуда рассеянной волны временами достигает величины, при которой многократное рассеяние становится существенным и кинематическое приближение нарушается. При этом для образования четких брэгговских отражений луч должен пройти значительную толщину кристалла и вероятность того, что одновременно будет получен более чем один брэгговский отраженный луч, очень мала. Тогда можно использовать предположение, справедливое для большинства случаев, о том, что необходимо рассматривать только два пучка: падающий и дифрагированный от одного набора плоскостей решетки<sup>2</sup>.

С другой стороны, для электронов сильное рассеяние может произойти при прохождении луча уже через первый слой толщиной в несколько атомов, т. е. через достаточно тонкий слой кристалла, который можно рассматривать как двумерную фазовую решетку, дающую несколько десятков или сотен дифрагированных пучков

<sup>1</sup> Для  $\pi$ -поляризации, для которой (в двухволновом приближении)

вектор индукции параллелен плоскости векторов  $\hat{k}_0, \hat{k}_h$ . — Прим. ред.

<sup>2</sup> К настоящему времени большое развитие получили экспериментальные и теоретические исследования многоволнового рассеяния рентгеновских лучей. Такое рассеяние возникает при достаточно точном совпадении падающего пучка с осью симметрии кристалла. См. книгу З. Г. Пинскер, Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах, «Наука», 1974. — Прим. ред.

одновременно. Для того чтобы учесть многократные когерентные взаимодействия всех этих дифрагированных пучков, следует использовать  $n$ -лучевую динамическую теорию. Тот факт, что для отдельных ориентаций наблюдается гасящая интерференция, при которой ослабляются все пучки, кроме двух, означает, что при дифракции электронов до некоторой степени так же, как и в случае рентгеновских лучей и нейтронов, применимо *двухволновое приближение*. Мы продолжим рассмотрение этого приближения, отдавая себе отчет в том, что по крайней мере в случае электронов оно представляет собой предположение, которое затем должно быть обосновано более полной  $n$ -волновой трактовкой.

## 8.2. Теоретические приближения

Теоретические приближения, которые были использованы для формулировки динамической теории дифракции в кристаллах, можно разделить на два общих класса: приближения, основанные на квантовомеханической записи волнового уравнения в кристаллической решетке как дифференциального уравнения, и приближения, базирующиеся на интегральной формулировке. Приближения для дифракции электронов на основе квантовой теории поля сделали Оцуки и Янагава [323, 324], а современное приближение в рентгеновской дифракционной теории предложил, например, Курияма [268, 269], но здесь эти приближения обсуждаться не будут.

Методы интегральных уравнений следуют из идей, упомянутых в гл. 1. Можно считать, что они дают математическое описание прохождения луча через кристалл. Падающая плоская волна последовательно рассеивается в кристалле, и многократно рассеянные компоненты суммируются согласно их относительным амплитудам и фазам, образуя выходящие волны. При использовании рядов Борна уравнения (1.17) и (1.22) можно интерпретировать как описание рассеяния последовательными элементами объема. Падающая волна (член нулевого порядка) рассеивается каждым элементом объема кристалла, что дает амплитуду однократно рассеянной волны (член первого порядка), которая вновь рассеивается каждым элементом объема, что дает дважды рассеянную волну, и т. д. Это приближение для дифракции электронов использовал Фудзивара [149]. Хотя сходимость рядов Борна заведомо плохая, Фудзивара смог получить решения в виде рядов для рассеяния на кристалле. Эти решения позволили сделать важные общие выводы, включая характер модификаций теории рассеяния, требуемых при рассмотрении релятивистских эффектов для падающих электронов с высокой энергией [150].

Для определенного типа среды или для электронов с высокой энергией (или в случаях рассеяния на малые углы) можно

воспользоваться тем, что практически волна распространяется только вперед, и рассматривать рассеяние последовательными плоскостями бесконечно малой толщины. В этом заключалось приближение Каули и Муди [71], использовавших представление о прохождении через бесконечное число двумерных объектов, как изложено в разд. 3.5.

Высказывалось мнение, правда недостаточно обоснованное, что этот подход напоминает первую трактовку рассеяния рентгеновских лучей кристаллами, данную Дарвином [108], и аналогичный метод, использованный при расчете интенсивностей для электронно-микроскопических изображений, который предложен Хови и Уиланом [213]. В этих трактовках рассматривается дифракция падающих плоских волн на отдельных атомных плоскостях, дающая ряд дифракционных пучков, т. е. предполагается, что на межатомных расстояниях выполняются условия дифракции Фраунгофера, а не Френеля. В первоначальной трактовке Дарвина предполагалось, что падающая плоская волна отражается от атомной плоскости, давая лишь один дифракционный луч. Такое предположение оправдано с точки зрения его целесообразности и приемлемости, но поскольку мы знаем, что двумерная решетка приводит ко многим дифракционным пучкам, было бы уместным, по-видимому, более полное подтверждение его с помощью  $n$ -волновой дифракционной теории. Более полную и современную оценку приближения Дарвина для рентгеновской дифракции выполнили Бори [33] и Уоррен [388], а приближение для электронной дифракции и микроскопии описали Хирш и др. [195].

Дифференциальные уравнения в исходной формулировке рентгеновской дифракционной теории использовали Эвальд [126, 127] и Лауэ [282] и в первоначальной формулировке теории дифракции электронов — Бете [22]. Первые расчеты в этом приближении выполнили Захарисен [401], Джеймс [232], Отье [9] и Бэттерман и Коул [15] для рентгеновских лучей и Морс [312], Хирш и др. [195], Хейденрейх [189] и Камбе и Мольер [243] для электронов. Теория Бете была выражена в матричной форме (см. [145, 318, 364]), что привело к разработке метода матрицы рассеяния [319, 365], который имеет много общего с методами интегральных уравнений в том смысле, что прохождение электронной волны через последовательные слои кристалла может быть представлено повторным применением матрицы рассеяния. Другой подход, который имеет отчасти двойственный характер, принадлежит Турнари [374, 375]. Подробное рассмотрение существа и взаимосвязей указанных теорий дано в работе Гудмана и Муди [169].

Для наших целей обсуждение динамических эффектов удобно начать с теории Бете. Хотя эта теория рассматривает скалярные электронные волны, по аналогии она, если учесть эффекты поляризации, позволяет выявить рентгеновские дифракционные эффек-



ты. Кроме того, с ее помощью можно получить непосредственно результаты в простом двухволновом случае, который достаточен для описания большинства динамических эффектов, наблюдаемых при дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, а для многих явлений, характерных для дифракции электронов, она дает разумное первое приближение.

### 8.3. Теория Бете

#### 8.3.1. Дисперсионные уравнения

Уравнение Шредингера (1.5) можно записать в форме

$$\{\nabla^2 + K_0^2 + \theta(\mathbf{r})\} \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (8.1)$$

где мы положили

$$K_0^2 = 2meE/\hbar^2; \quad \theta(\mathbf{r}) = 2me\varphi(\mathbf{r})/\hbar^2 = 2K_0\sigma\varphi(\mathbf{r}).$$

Здесь  $K_0$  — волновое число или модуль  $K_0$ , волнового вектора падающей волны в вакууме, и  $K_0 = 2\pi/\lambda$ .

Мы несколько отошли от нашей предыдущей договоренности относительно системы обозначений с тем, чтобы она соответствовала обозначениям, введенным Бете и ставшим общепринятыми для этого типа динамической теории.

Если мы теперь выполним преобразование Фурье уравнения (8.1), то преобразование  $\nabla^2\psi$  даст член  $k^2\psi(\mathbf{k})$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор волны в кристалле, поэтому мы получим

$$(K_0^2 - k^2)\Psi(\mathbf{k}) + v(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{k}) = 0. \quad (8.2)$$

Если распределение потенциала  $\theta(\mathbf{r})$  является периодическим, то фурье-преобразование будет даваться формулой

$$v(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{g}} \delta(\mathbf{k} - 2\pi\mathbf{g}), \quad (8.3)$$

где  $\mathbf{g}$  — вектор обратной решетки.

Согласно теореме Блоха, волновое поле в кристалле должно иметь периодичность решетки, а функция  $\Psi(\mathbf{k})$  должна, следовательно, иметь вид

$$\Psi(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{h}} \Psi_{\mathbf{h}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{\mathbf{h}}),$$

где волновой вектор  $\mathbf{k}_{\mathbf{h}}$ , соответствующий точке обратной решетки, определяется как

$$\mathbf{k}_{\mathbf{h}} = \mathbf{k}_0 + 2\pi\mathbf{h}, \quad (8.4)$$

а  $\mathbf{k}_0$  — волновой вектор, соответствующий началу обратной решетки<sup>1</sup>. Тогда, подставив (8.3) в (8.2), мы получим соотношение между волновыми числами  $\mathbf{k}_{\mathbf{h}}$  и волновыми амплитудами  $\Psi_{\mathbf{h}}$  или  $\Psi_{\mathbf{h}}$  для ряда дифрагированных волн в кристалле;

$$(K_0^2 + v_0 - k_{\mathbf{h}}^2)\Psi_{\mathbf{h}} + \sum_{\mathbf{g}} v_{\mathbf{h}-\mathbf{g}} \Psi_{\mathbf{g}} = 0, \quad (8.5)$$

где штрих у суммы означает, что опущен член с  $\mathbf{g}=\mathbf{h}$ , а именно  $v_0\Psi_{\mathbf{h}}$ , и  $v_0$  включен в коэффициенты при  $\Psi_{\mathbf{h}}$  в первом члене. Это и есть фундаментальное уравнение для волн в кристалле, отвечающее обратному пространству, известное также как *дисперсионное уравнение*, так как оно связывает волновые числа или импульсы волн с их энергиями.

Мы можем в дальнейшем упростить систему обозначений, положив  $K_0^2 + v_0 = \kappa^2$ . Здесь  $\kappa$  — это волновой вектор, отвечающий падающей волне с волновым вектором  $\mathbf{K}_0$ , после того как она прошла из вакуума ( $v_0=0$ ) в среду с постоянным потенциалом  $v_0$ , равным среднему потенциалу кристаллической решетки<sup>2</sup>.

Среднее значение показателя преломления для электронов в кристалле дается формулой

$$n^2 = \kappa^2/K_0^2 = 1 + \varphi_0/E$$

или

$$n \approx 1 + \varphi_0/2E. \quad (8.6)$$

Если мы, учтя все наши оговорки и ограничения, наложенные на использование понятия поглощения электронов в кристалле, введем поглощение феноменологическим путем, сделав  $\varphi(\mathbf{r})$  комплексным, то комплексными будут и показатель преломления  $n$ , и волновое число  $K_{\mathbf{h}}$ . Аналогично будут комплексными и все коэффициенты  $v_{\mathbf{h}}$ , и волновые векторы  $\mathbf{k}_{\mathbf{h}}$ . Чтобы учесть это обстоятельство, расширим наши определения.

Уравнение (8.5) можно записать в матричной форме следующим образом:

<sup>1</sup> Или волновой вектор преломленной волны в кристалле при падении внешней волны в области максимума. — *Прим. ред.*

<sup>2</sup> Таким образом,  $\mathbf{k}$ , в отличие от  $\mathbf{k}_0$ , есть волновой вектор в кристалле при падении внешней волны за пределами максимума. — *Прим. ред.*

$$\begin{pmatrix} x^2 - k_0^2 & v_{0h} & v_{0g} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ v_{h0} & x^2 - k_h^2 & \dots & v_{hg} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{g0} & v_{gh} & \dots & x^2 - k_g^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \vdots \\ \Psi_h \\ \vdots \\ \Psi_g \end{pmatrix} = 0, \quad (8.7)$$

где для удобства  $v_{h-g}$  мы записали как  $v_{hg}$ . В отсутствие поглощения матрица эрмитова, потому что для действительного потенциала  $v_{hg} = v_{gh}^*$ . Если кристалл имеет центр симметрии, то матрица будет действительной симметрической, так как  $v_{hg} = v_{gh}$ . Когда имеется поглощение, к диагональным элементам необходимо прибавить величину  $i\mu_0$ , а к недиагональным — величину  $i\mu_{hg}$ .

### 8.3.2. Решение уравнений

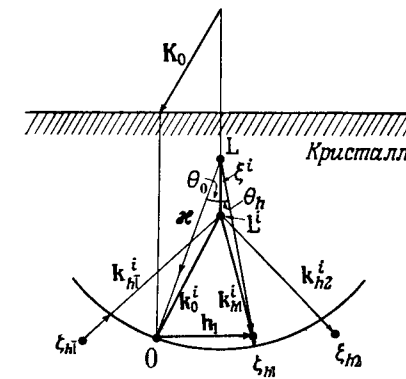
Чтобы получить волновые векторы  $k_h$  и коэффициенты Фурье  $\Psi_h$  волновых функций для волн в кристалле, нужно решить систему нелинейных уравнений (8.5) или матричное уравнение (8.7), с учетом граничных условий. Пока на число точек обратной решетки никаких ограничений нет, в принципе будет существовать бесконечное число решений, а также соответственно бесконечное число волновых векторов  $k_h^i$  и амплитуд  $\Psi_h^i$ , отвечающих каждой точке обратной решетки. Можно сказать иначе:  $i$ -му решению будет отвечать набор волновых векторов  $k_h^i$  и набор амплитуд  $\Psi_h^i$ , соответствующих каждой точке обратной решетки. Эти наборы, как известно, определяют *блховскую волну* с номером  $i$ . Она представляет собой одно из решений, описывающее волну в кристалле, которая, согласно теореме Блоха, должна иметь вид

$$\psi^{(i)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} \Psi_{\mathbf{h}}^i \exp\{i\mathbf{k}_{\mathbf{h}}^i \cdot \mathbf{r}\}, \quad (8.8)$$

где  $k_h$  дается выражением (8.4).

### 8.3.3. Граничные условия

Для кристалла, ограниченного плоской поверхностью, граничные условия означают равенство тангенциальных составляющих волновых векторов по обе стороны границы. Если на кристалл падает плоская волна с волновым вектором  $K_0$ , то проекции на граничную поверхность вектора  $K_0$  и вектора  $\mathbf{x}$  падающей волны в кристалле должны быть одинаковы. Это есть точно закон преломления света, или закон Снеллиуса. Следовательно, мы можем начертить диаграмму (фиг. 8.1), которая является изображе-



Фиг. 8.1. Схема, иллюстрирующая волновые векторы волн, возникающих в кристалле, когда на его поверхность падает волна с вектором  $K_0$ . Показаны ошибки возбуждения  $\zeta_h^i$  для точек решетки  $\mathbf{h}$  и аккомодация  $\xi^i$ , точка Лауэ  $L^i$  и волновые векторы  $k_h^i$  для одной блховской волны.

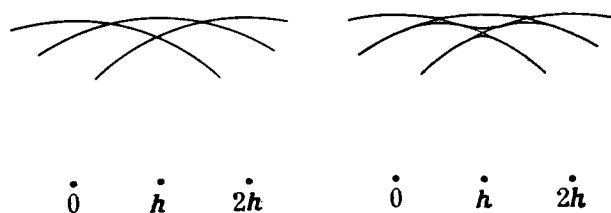
нием обратного пространства вместе с границей кристалла (реальное пространство), показанной для того, чтобы определить нормали к поверхности для применения граничных условий. Вектор  $\mathbf{x}$  выходит из точки  $L$ , точки Лауэ, в начало обратной решетки  $O$ , так что его проекция на поверхность совпадает с проекцией  $K_0$ . Решение дисперсионных уравнений в виде  $i$ -й блховской волны дает набор векторов  $k_0^i + 2\pi\mathbf{h}$ . Мы проводим эти векторы в точки  $\mathbf{h}$  обратной решетки из некоей точки  $L^i$ , которая расположена на одной нормали к поверхности с точкой Лауэ и отстоит от этой точки на расстояние  $\xi^i$  — аккомодацию, — учитывающее преломление. Диаграмма нарисована для случая электронных волн с  $x$  и  $k_0^i > K_0$ . В случае рентгеновских лучей  $K_0$  больше  $x$ .

Если начертить сферу Эвальда с центром в точке  $L$  и радиусом  $|x|$ , то она пройдет мимо точек обратной решетки на расстоянии  $\zeta_h^i$  — ошибки возбуждения, — измеренном вдоль радиуса сферы. Так как в общем случае аккомодация  $\xi^i$  очень мала по сравнению с  $|x|$ , волновые векторы  $k_h^i$  будут почти параллельны соответствующим радиусам сферы Эвальда, и мы сможем написать

$$k_h^i = x - \zeta_h^i - \xi^i \cos \theta_h, \quad (8.9)$$

где  $\theta_h$  — угол с нормалью к поверхности.

Из уравнений (8.5) или (8.7) ясно, что решения будут давать  $k_h^i$  в виде функций величины  $x$  — волнового вектора падающей волны в кристалле — и коэффициентов Фурье потенциала  $v_{hg}$ .



Фиг. 8.2. Дисперсионная поверхность для волн в кристалле, соответствующая набору точек обратной решетки  $0, \mathbf{h}, 2\mathbf{h}, \dots$ .  
 а — кинематический случай слабого взаимодействия; б — динамическое рассеяние со значительными взаимодействиями.

Следовательно, мы видим из (8.9), что  $\xi^i$  зависит как от параметров падающего пучка, так и от  $v_{hg}$ , но зависимость от  $v_{hg}$  будет ослабевать по мере того, как диагональные члены в (8.7) будут увеличиваться. Когда направление падения пучка меняется и нормаль к поверхности, проведенная через  $L$  и  $L^i$ , меняет свое положение относительно точки  $0$  на фиг. 8.1, геометрическим местом точек  $L$  будет сфера радиусом  $\kappa$  с центром в точке  $0$ . Каждая точка  $L^i$  будет описывать поверхность, называемую  $i$ -м листом, или (в двухволновом случае)  $i$ -й ветвью дисперсионной поверхности.

Некоторое представление об этой многолистной дисперсионной поверхности можно получить, рассматривая предельный случай уравнения (8.5) или (8.7), устремив в них к нулю все  $v_h$ . Тогда решением дисперсионного уравнения является  $\kappa^2 - k_h^2 = 0$  для всех  $h$ , т. е. дисперсионная поверхность представляет собой набор сфер  $|\mathbf{k}_h| = |\kappa|$  с центрами в каждой точке обратной решетки, как показано на фиг. 8.2, а. По мере того как недиагональные элементы матрицы (8.7)  $v_{hg}$  будут увеличиваться от нуля, точки или линии пересечения этих сфер будут видоизменяться, приводя к системе непересекающихся поверхностей, или ветвей дисперсионной поверхности, как показано в очень простом случае на фиг. 8.2, б для небольшой части поверхности. На каждой ветви дисперсионной поверхности нормаль к поверхности будет иметь две точки пересечения, так что если рассматриваются  $N$  точек обратной решетки, то будут существовать  $2N$  пересечений и, следовательно,  $2N$  блоховских волн. Из них  $N$  будут соответствовать рассеянию вперед и  $N$  — рассеянию назад. Некоторые сложности возникают, в частности, для больших длин волн, т. е. для сфер Эвальда малого радиуса, когда дисперсионная поверхность пересекается с нормалью только в мнимых точках.

В общем  $n$ -волновом случае форму дисперсионной поверхности изобразить трудно, и на самом деле решение уравнений (8.5) или

(8.7) нельзя получить в общем виде, а только при упрощающих предположениях, выбранных в соответствии с разумными приближениями к определенным экспериментальным условиям.

## 8.4. Двухволновое приближение

### 8.4.1. Блоховские волны и дисперсионные поверхности

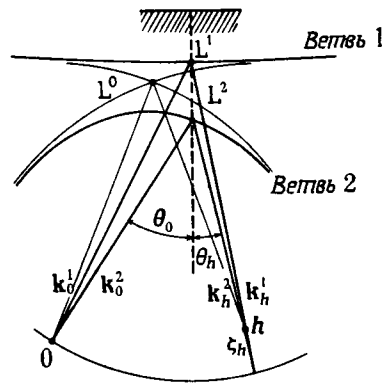
Поскольку для наиболее важных случаев дифракции рентгеновских лучей и нейтронов и для отдельных случаев дифракции электронов максимальное число сильных дифрагированных пучков равно двум, можно принять полезное приближение, согласно которому отличны от нуля только две волновые амплитуды,  $\Psi_0$  и  $\Psi_h$ . Можно подчеркнуть, что это не есть приближение к общему решению в обычном смысле. Это решение другой и более простой задачи: допущения о наличии некоей области, в которой могут существовать только две волны. Тогда матричное уравнение (8.7) сразу упрощается:

$$\begin{pmatrix} \kappa^2 - k_0^2 & v_{0h} \\ v_{h0} & \kappa^2 - k_h^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_h \end{pmatrix} = 0. \quad (8.10)$$

Для нетривиального решения определитель матрицы должен быть равен нулю, давая в общем четыре решения для волновых векторов. Однако два из этих решений соответствуют электронам, рассеянным назад, и в случае дифракции пучка частиц высокой энергии в экспериментах на прохождение их обычно можно не рассматривать.

Для рассеяния вперед будут существовать два решения с двумя волнами Блоха  $i=1, 2$ . Для  $i=1$  существуют волновые амплитуды  $\Psi_0^1, \Psi_h^1$  и волновые векторы  $\mathbf{k}_0^1, \mathbf{k}_h^1$ , аналогично для  $i=2$ . Дисперсионная поверхность будет иметь две ветви, которые приближаются к сферам вокруг точек обратной решетки  $0$  и  $h$ , за исключением области вблизи линии их пересечения. Все это изображено на фиг. 8.3, где мы пронумеровали ветви дисперсионной поверхности в порядке уменьшения  $k_0^i$  [221]. Показанное на фигуре сечение дисперсионной поверхности симметрично относительно перпендикуляра, восстановленного из середины вектора  $h$ . Сферы с центрами в  $0$  и  $h$  пересекаются в точке  $L_0$ , которая в случае трех измерений имеет вид кольца. Введение граничных условий на входной поверхности определяет нормаль, проходящую через точку  $L$ , которая пересекает дисперсионную поверхность в точках связи  $L^1$  и  $L^2$ .

Если вектор  $h$  параллелен поверхности кристалла и угол падения установлен так, что  $L$  совпадает с  $L_0$ , то мы имеем простей-



Фиг. 8.3. Построение дисперсионной поверхности для двухволнового случая.

ший симметричный случай, когда падающий и дифрагированный лучи имеют одинаковые углы с поверхностью, ошибка возбуждения  $\zeta_h$  равна нулю, условие Брэгга для отражения точно выполняется и  $|k_0^i| = |k_h^i|$ .

Тогда условие, при котором определитель матрицы в (8.10) должен быть равен нулю, в отсутствие поглощения дает

$$\kappa^2 - k_h^2 = (v_{0h}v_{ho})^{1/2} = |v_h|,$$

или, поскольку  $\kappa$  и  $k_h$  отличаются на относительно малую величину,

$$\kappa - k_h^i = \pm |v_h|/2\kappa. \quad (8.11)$$

Аккомодация (8.9) принимает вид

$$\xi^i = \pm \frac{|v_h|}{2\kappa \cos \theta_h}. \quad (8.12)$$

Таким образом, минимальное расстояние, разделяющее два листа дисперсионной поверхности, пропорционально  $|v_h|$ .

В таком симметричном случае будут получены два одинаковых решения в виде блоховской волны, соответствующие двум ветвям дисперсионной поверхности. Однако с увеличением отклонения от условия Брэгга видно, что для одной из блоховских волн вектор  $k_0^i$  становится более близким к  $\kappa$  волновому вектору падающей волны без дифракции, в то время как для другой волны  $k_0^i$  все больше и больше отклоняется от  $\kappa$ . Следует ожидать, что значение  $k_0^i$ , наименее отличающееся от  $\kappa$ , будет особенно предпочтительным, когда сила дифракционного эф-

фекта уменьшается. Как следует из фиг. 8.3, если точка L на схеме движется слева направо, дифракционное условие для рефлекса  $h$  меняется, так что большая амплитуда будет сначала у блоховской волны 1, а затем у блоховской волны 2.

В этих рассуждениях и на фиг. 8.3 мы учитывали только одно из двух пересечений нормали к поверхности с дисперсионной поверхностью. Но существует пересечение, диаметрально противоположное показанному. Во многих задачах оно не рассматривается. Для изображенного пересечения падающий луч в кристалле направлен приблизительно так же, как и падающий луч в вакууме, и дифрагированные лучи идут только вперед. Другое пересечение может, однако, стать важным, когда рассматривается излучение с очень большой длиной волны или когда нормаль к поверхности, показанная на фиг. 8.3, повернута на  $90^\circ$ , поскольку теперь она становится почти касательной к дисперсионной поверхности, как и в так называемом случае Брэгга—дифракции на плоскостях, почти параллельных поверхности.

#### 8.4.2. Электроны проводимости: энергетическое представление

Здесь мы можем сделать паузу, чтобы заметить, что двухволновая модель, которую мы здесь использовали, почти точно такая же, как модель, применяемая, возможно с меньшей обоснованностью, для рассмотрения поведения почти свободных электронов проводимости в кристаллических телах. В большинстве учебников по физике твердого тела волновое уравнение (8.1) выводится для электрона в периодической решетке и сразу же делается допущение двух волн. Главное отличие от нашей трактовки заключается в том, что там задачей является установление энергетических уровней системы, а не направлений и амплитуд дифракционных пучков. Тогда уравнение (8.10) записывается как

$$\begin{pmatrix} \epsilon_\kappa - \epsilon_{k_0} & U_{-h} \\ U_h & \epsilon_\kappa - \epsilon_{k_h} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_h \end{pmatrix} = 0, \quad (8.13)$$

где  $\epsilon_\kappa$  — кинетическая энергия, равная  $\hbar^2\kappa^2/2m$ , и решение дает энергии  $\epsilon^i$  электронов. В частности, найдено, что когда вполне выполнено условие Брэгга для рефлекса  $h$  (когда вектор электронной волны достигает границы зоны Бриллюэна, плоскости, делящей под прямым углом на две равные части вектор  $h$ ), энергия электрона имеет два значения  $\epsilon_0 \pm |U_h|$ , где  $U_h = cv_h$  (вольт) и  $c$  — некоторая постоянная. Тогда, поскольку волновой вектор электрона проводимости  $K$  проходит через границу зоны Бриллюэна, происходит скачок энергии электрона на величину  $2|U_h|$ . Эти результаты позволяют составить представление о зонной структуре, широко используемой в физике твердого тела и электронике.

### 8.4.3. Дифракция рентгеновских лучей; поляризация

В этом разделе мы отметим также параллельное развитие рентгеновской дифракции, основанной на волновых уравнениях для векторов электрического и магнитного полей, выведенных из уравнений Максвелла. Из уравнения, эквивалентного (8.10), из условия равенства нулю определителя следует [15]

$$\begin{vmatrix} K_0^2(1 - \Gamma F_0) - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{k}_0 & -k^2 P \Gamma F_h \\ -k^2 P \Gamma F_h & K_0^2(1 - \Gamma F_0) - \mathbf{k}_h \cdot \mathbf{k}_h \end{vmatrix} = 0, \quad (8.14)$$

где значение  $K_0$  для волнового вектора в вакууме  $\mathbf{K}_0$  умножается внутри кристалла на величину  $1 - \Gamma F_0$ , где  $F_0$  — структурная амплитуда нулевого отражения и  $\Gamma = e^2 \lambda^2 / 4\pi \epsilon_0 m e^2 \cdot \pi V$ . Фактор поляризации  $P$  равен единице для  $\sigma$ -состояния поляризации (вектор поля  $\mathbf{E}$  перпендикулярен плоскости падения) и равен  $\cos 2\theta$  для  $\pi$ -состояния поляризации ( $\mathbf{E}$  лежит в плоскости падения). Запись произведений  $\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{k}_h$  подчеркивает, что эти величины комплексные.

## 8.5. Случай Лауэ (прохождение)

### 8.5.1. Дифракция электронов на тонком кристалле

Мы рассматривали до сих пор только систему волн, возникающую при вхождении падающего пучка через плоскую поверхность в полубесконечное периодическое поле кристалла. В дальнейшем мы рассмотрим специальные случаи, которые могут оказаться важными для реальных условий эксперимента. В случае относительно простой двухволновой модели существуют две ситуации, для которых можно быстро получить результат. Это *случай Лауэ* — прохождение (без рассеяния назад) через совершенную плоскопараллельную кристаллическую пластинку, бесконечно большую в двух измерениях, *случай Брэгга* — отражение от плоской поверхности полубесконечного кристалла. В разумных приближениях результаты для этих двух идеализированных случаев можно использовать для обсуждения широкого круга экспериментальных ситуаций.

Случай прохождения через тонкую плоскопараллельную пластинку без рассеяния назад описывают волновым уравнением в кристалле с двумя блоховскими волнами с учетом соответственно упрощенных граничных условий на двух поверхностях. С помощью (8.9) уравнение (8.10) можно преобразовать к виду

$$\begin{pmatrix} 2k\xi \cos \theta_0 & v_{0h} \\ v_{h0} & 2k\xi \cos \theta_h + 2k\zeta_h \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_h \end{pmatrix} = 0; \quad (8.15)$$

здесь мы предположили, что длины всех векторов  $\mathbf{k}$  приблизительно одинаковы, и существенное различие между значениями  $k$  сохранили только с помощью (10.9). Решение этого уравнения дает аккомодацию

$$\xi (2k \cos \theta_h) = -k\zeta_h \pm \left[ k^2 \zeta_h^2 + |v_{0h}|^2 \frac{\cos \theta_h}{\cos \theta_0} \right]^{1/2} \quad (8.16)$$

и коэффициент отражения

$$C = \frac{\Psi_h}{\Psi_0} = \frac{\cos \theta_0}{v_{0h} \cos \theta_h} \left\{ -k\zeta_h \pm \left[ k^2 \zeta_h^2 + |v_{0h}|^2 \frac{\cos \theta_h}{\cos \theta_0} \right]^{1/2} \right\}. \quad (8.17)$$

Результирующая волна в кристалле определяется суммой двух блоховских волн

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1,2} \alpha_i (\exp \{i\mathbf{k}_0^i \cdot \mathbf{r}\} + C_i \exp \{i\mathbf{k}_h^i \cdot \mathbf{r}\}). \quad (8.18)$$

Далее, поскольку на входной поверхности в направлении  $\mathbf{k}_0$  амплитуда равна единице, а в направлении дифракции она равна нулю, граничные условия подразумевают, что

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1,$$

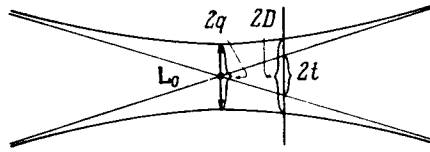
$$\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 = 0,$$

и тогда

$$\alpha = \frac{(-1)^i}{C_i} \left( \frac{C_1 C_2}{C_1 - C_2} \right). \quad (8.19)$$

Что касается выходной поверхности, то поскольку мы предположили, что для любой падающей волны отсутствует отражение назад в кристалл, каждую волну в кристалле считают проходящей прямо в вакуум без изменений, если не говорить о том, что волновые векторы в кристалле  $\mathbf{k}_h^i$  становятся волновыми векторами в вакууме  $\mathbf{K}_h$ . Новых граничных условий это не добавляет. Тогда комбинирование (8.16) с волновыми амплитудами, полученными из (8.10), дает амплитуды волн в кристалле после прохождения через кристалл толщиной  $H$ ; добавляя затем вклады для  $i=1$  и  $2$  в амплитуды пучков  $0$  и  $h$  в вакууме, получаем искомым результат. Этот результат удобно выразить с помощью двух новых параметров: параметра отклонения  $\omega$ , дающего отклонение от точного условия отражения Брэгга, и *экстинкционного расстояния*  $\xi_h$  (не нужно путать его с аккомодацией  $\xi^i$ ), которое обратно пропорционально структурной амплитуде  $|v_h|$ .

Эти величины определим с помощью фиг. 8.4, которая представляет собой часть дисперсионной поверхности вблизи точки  $L_0$ .



Фиг. 8.4. Определение величины  $q$ ,  $D$  и  $t$  при двухволновой дифракции.

Так как эта область обычно очень мала по сравнению с радиусами обеих сфер, которые пересекаются в этом месте, сечения обеих сфер можно считать прямыми линиями — асимптотами к гиперболе, которую дает пересечение дисперсионной поверхности. Расстояние между ветвями дисперсионной поверхности в направлении нормали к поверхности равно  $2D$  и определяется по формуле

$$D = \pm (q^2 + t^2)^{1/2}, \quad (8.20)$$

где  $q$  получается обобщением (8.12):

$$q = \frac{(v_h v_{-h})^{1/2}}{2\kappa (\cos \theta_0 \cos \theta_h)^{1/2}} \quad (8.21)$$

и  $t$  есть мера отклонения  $\Delta\theta$  от брэгговского угла  $\theta_B$  из отношения

$$\Delta\theta = \frac{2t \cos \theta_h}{\kappa \sin 2\theta_B}. \quad (8.22)$$

Тогда параметры  $\omega$  и  $\xi_h$  определяются так:

$$\omega = t/q; \quad \xi_h = 1/2q. \quad (8.23)$$

### 8.5.2. Малоугловое приближение

Воспользуемся малоугловым приближением, обычно применяемым в дифракции электронов на прохождении, и положим  $\cos \theta_0 \approx \cos \theta_h \approx 1$  и  $\sin 2\theta_B \approx 2 \sin \theta_B$ ; тогда получаем

$$\xi_h = \frac{\kappa}{(v_h v_{-h})^{1/2}} = \frac{1}{2\sigma\Phi_h}, \quad (8.24)$$

$$\omega = \frac{\Delta\theta \cdot \kappa}{d_h (v_h v_{-h})^{1/2}} = \frac{\Delta\theta \cdot \xi_h}{d_h}, \quad (8.25)$$

или, поскольку  $d_h = |\mathbf{h}|^{-1}$  и  $\zeta_h = \Delta\theta |\mathbf{h}|$ ,

$$\omega = \xi_h \cdot \zeta_h. \quad (8.26)$$

Постоянные, полученные из граничных условий, следующие:

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left[ 1 + \omega / (1 + \omega^2)^{1/2} \right],$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \omega / (1 + \omega^2)^{1/2} \right], \quad (8.27)$$

$$C_1 = \omega - (1 + \omega^2)^{1/2},$$

$$C_2 = \omega + (1 + \omega^2)^{1/2},$$

и интенсивности прошедшего и дифрагированного пучков имеют вид

$$I_0 = |\alpha_1 \exp \{ i\mathbf{k}_0^1 \cdot \mathbf{r} \} + \alpha_2 \exp \{ i\mathbf{k}_0^2 \cdot \mathbf{r} \} |^2 =$$

$$= (1 + \omega^2)^{-1} \left[ \omega^2 + \cos^2 \left\{ \frac{\pi H (1 + \omega^2)^{1/2}}{\xi_h} \right\} \right], \quad (8.28)$$

$$I_h = |\alpha_1 C_1 \exp \{ i\mathbf{k}_h^1 \cdot \mathbf{r} \} + \alpha_2 C_2 \exp \{ i\mathbf{k}_h^2 \cdot \mathbf{r} \} |^2 =$$

$$= (1 + \omega^2)^{-1} \sin^2 \left\{ \frac{\pi H (1 + \omega^2)^{1/2}}{\xi_h} \right\}; \quad (8.29)$$

здесь в каждом случае мы сложили две компоненты волны в кристалле, линейная комбинация которых образует волну в вакууме. Таким образом, интенсивности как прошедшего, так и дифрагированного пучков осциллируют с толщиной кристалла  $H$ . Период осцилляций при точном угле Брэгга равен экстинкционной длине  $\xi_h$ .

### 8.5.3. Случай Лауэ с поглощением

Теперь мы введем поглощение, которое должно сделать комплексной любую величину, содержащую  $v_h$ . Вероятно, лучше ввести коэффициенты поглощения  $\mu_0$ ,  $\mu_h$  в явной форме и записать эти результаты с помощью действительных параметров  $\omega$  и  $\xi_h$ ; тогда формулы (8.28) и (8.29) примут вид

$$I_0 = \frac{1}{2} \exp \{ -\mu_0 H \} \left[ \left( 1 + \frac{\omega^2}{1 + \omega^2} \right) \operatorname{ch} \left( \frac{\mu_h H}{(1 + \omega^2)^{1/2}} \right) - \right.$$

$$\left. - \frac{2\omega}{(1 + \omega^2)^{1/2}} \operatorname{sh} \frac{\mu_h H}{(1 + \omega^2)^{1/2}} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{(1 + \omega^2)^{1/2}} \cos \left\{ \frac{2\pi H (1 + \omega^2)^{1/2}}{\xi_h} \right\} \right], \quad (8.30)$$

$$I_h = \frac{\exp(-\mu_0 H)}{2(1+w^2)} \left[ \operatorname{ch} \left( \frac{\mu_h H}{(1+w^2)^{1/2}} \right) - \cos \left\{ \frac{2\pi H (1+w^2)^{1/2}}{\xi_h} \right\} \right]. \quad (8.31)$$

Таким образом, интенсивности обоих пучков уменьшаются за счет среднего коэффициента поглощения. Кроме того, эффект поглощения гасит<sup>1</sup> чисто синусоидальные осцилляции интенсивностей даже при  $w=0$ . Возникает фон, описываемый неосциллирующим членом, влияние которого растет с толщиной кристаллов. Значение этого члена будет обсуждено в следующей главе.

### 8.6. Потенциалы Бете

В своей оригинальной статье Бете [22] принял во внимание то обстоятельство, что (особенно при дифракции электронов) условие, при котором в кристалле существуют только два пучка, никогда полностью не удовлетворяется. Всегда присутствуют некоторые слабые пучки, отвечающие таким точкам обратной решетки, для которых ошибка возбуждения велика, но не настолько, чтобы вклад их полностью исчез. Для специального класса отражений *систематического ряда* ошибки одинаковы, и *систематические взаимодействия* соответствующих слабых волн с сильными дифракционными волнами всегда одинаковы для любого направления падающего пучка, удовлетворяющего углу Брэгга для отражения  $h$ . Этот систематический ряд содержит ряд целых или почти целых кратных величин вектора решетки  $h$ , как показано на фиг. 8.5.

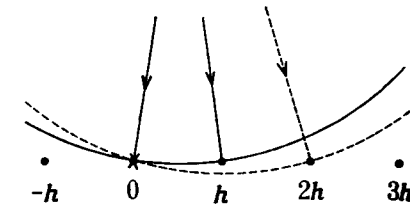
Условие Брэгга для  $h$  удовлетворяется при любой ориентации падающего луча, для которого сфера Эвальда проходит через  $h$ , т. е. при любом вращении плоскости чертежа вокруг линии  $0-h$ . Для любой такой ориентации ошибки возбуждения для отражения  $nh$  будут всегда одинаковы.

Так как сфера Эвальда поворачивается вокруг линии  $0-h$ , она будет проходить через другие, *несистематические* отражения через различные произвольные интервалы. Когда сфера Эвальда близка к любому несистематическому отражению, возникнет определенная  $n$ -волновая ситуация, которую следует рассматривать соответствующим образом. Если же сфера Эвальда недостаточно близка к точке обратной решетки, возникнет слабый пучок, который можно трактовать практически так же, как в случае слабого несистематического ряда.

Амплитуду слабого пучка  $g$  приближенно можно выразить, согласно (8.5), через амплитуды только двух сильных пучков:

$$(K_0^2 + v_0 - k_g^2) \Psi_g + v_g \Psi_0 + v_{g-h} \Psi_h = 0$$

<sup>1</sup> При достаточных значениях  $\mu_0 H$ . — Прим. ред.



Фиг. 8.5. Возбуждение систематического ряда отражений. Когда выполняется условие Брэгга для одного отражения, другие отражения систематического ряда имеют одинаковые ошибки возбуждения.

или

$$\Psi_g = - \frac{v_g \Psi_0 + v_{g-h} \Psi_h}{x^2 - k_g^2}, \quad (8.32)$$

где знаменатель мы считаем большим.

Тогда, предварительно сократив число уравнений (8.5) или (8.7) до двух, мы включим вклады (8.32) в сумму в (8.5) и вместо (8.10) получим

$$\begin{pmatrix} x_0^2 - k_0^2 & U_{0h} \\ U_{h0} & x_h^2 - k_h^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_h \end{pmatrix} = 0, \quad (8.33)$$

где

$$x_0^2 = K_0^2 + U_{00},$$

$$k_h^2 = K_0^2 + U_{hh},$$

и

$$U_{00} = v_0 - \sum_g'' \frac{v_g v_{-g}}{x^2 - k_g^2},$$

$$U_{hh} = v_0 - \sum_g'' \frac{v_{g-h} v_{h-g}}{x^2 - k_g^2},$$

$$U_{0h} = v_h - \sum_g'' \frac{v_g v_{h-g}}{x^2 - k_g^2},$$

$$U_{h0} = v_{-h} - \sum_g'' \frac{v_{-g} v_{g-h}}{x^2 - k_g^2};$$

двойной штрих у знаков сумм указывает, что значения  $g=0, h$  исключены.

Таким образом, в первом приближении для двухволнового случая действие слабых пучков учитывается путем изменения значений

коэффициентов Фурье потенциала  $v_0$  и  $v_h$ . Измененные потенциалы часто называют *потенциалами Бете*.

Интересно отметить, что, в то время как (и мы это увидим позже) потенциалы Бете дают хороший учет  $n$ -волновых динамических эффектов, для некоторых частных случаев, представляющих экспериментальный интерес, приближения более высокого порядка, получаемые при повторном применении уравнения (8.32), не дают дальнейшего улучшения и, по крайней мере в некоторых случаях, дают гораздо худшее согласие с полной  $n$ -волновой динамической трактовкой.

Мияке [305] установил, что в предельном случае кристалла с нулевой толщиной использование потенциалов Бете дает неверный результат, поскольку тогда интенсивность дифрагированного пучка (8.29) будет пропорциональна не  $|U_{0h}|^2$ , а  $v_h^2$ , как в случае кинематического рассеяния<sup>1</sup>. Этот предельный случай Йённес [153] разобрал в деталях и показал, как последовательно учесть слабые пучки.

### 8.7. Случай Брэгга

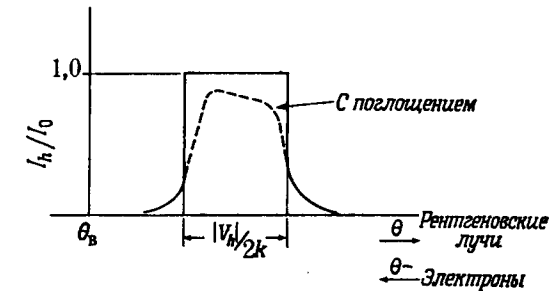
Когда падающий пучок дифрагирует на плоскостях, параллельных или почти параллельных плоской поверхности кристалла, настолько большого, что его можно рассматривать как полубесконечный, наблюдают те дифракционные пучки, которые возвращаются в вакуум с той же стороны кристалла, на какую пучок падает. Вновь мы можем получить относительно простое решение, если предположим двухволновой случай только с одним сильным отраженным пучком, но теперь по форме результаты будут совершенно отличными от случая на прохождение.

Чтобы описать случай Брэгга, вернемся к уравнению (8.15) и решим его для данных граничных условий, не делая упрощающих предположений, приводящих к уравнениям (8.24) — (8.27), так как углы  $\theta_0$  и  $\theta_h$  пучков по отношению к нормали к поверхности нельзя считать малыми или равными между собой. Для электронов с высокой энергией эти углы будут приближаться к  $\pi/2$ , и их косинусы, как правило, будут противоположны по знаку.

При отражении пучка от поверхности кристалла  $\cos \theta_h$  по знаку противоположен  $\cos \theta_0$ , поэтому квадратный корень в уравнениях (8.16) и (8.17) будет мнимый для интервала значений

$$\zeta_h = \pm \frac{v_{0h}}{k} \left| \frac{\cos \theta_h}{\cos \theta_0} \right|^{1/2}. \quad (8.35)$$

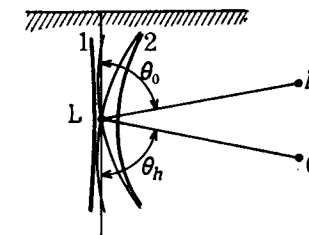
<sup>1</sup> В пределе  $H \rightarrow 0$   $J_h \sim \xi h^2 \sim v_h^2$ . — Прим. ред.



Фиг. 8.6. Интенсивность отражения как функция отклонения от брэгговского угла при отражении от большого совершенного кристалла (в случае Брэгга). Сплошная линия — без поглощения; штриховая — с поглощением.

В этом интервале волновые векторы в кристалле будут иметь мнимые значения, соответствующие сильно затухающим, нераспространяющимся волнам. В отсутствие поглощения в этих пределах  $\zeta_h$  будет существовать полное отражение с коэффициентом отражения, резко спадающим с обеих сторон, как показано на фиг. 8.6. При наличии поглощения коэффициент отражения меньше 100% и асимметричен.

Если построить дисперсионную поверхность, то окажется, что в случае отражения поверхность кристалла почти перпендикулярна вектору  $\mathbf{h}$ . Нормаль к поверхности, проходя через точку Лауэ  $L$ , или пересечет ветви 1 или 2 дисперсионной поверхности в двух точках или пройдет в промежутке между ветвями, давая, таким образом, мнимые компоненты волновых векторов, соответствующих экспоненциально затухающим волнам в кристалле (фиг. 8.7). Тогда для симметричного случая  $|\cos \theta_0| = |\cos \theta_h|$  угловая ширина полного отражения дается шириной этого промежутка (8.35).



Фиг. 8.7. Построение дисперсионной поверхности в случае Брэгга для двух пучков, когда нормаль к поверхности проходит в промежутке между двумя ветвями.



Включение потенциалов Бете в двухволновое приближение, как в случае дифракции электронов на прохождении (см. [339]), очевидно. Однако, например, в случае прохождения через очень тонкие кристаллы, когда в дифракционный процесс включается только несколько слоев атомов, как при дифракции электронов на отражение, справедливость потенциалов Бете уже может оказаться под вопросом.

В случае дифракции электронов при высоких ускоряющих напряжениях (20—100 кВ) на поверхностях углы рассеяния составляют примерно несколько градусов. В результате угол, образуемый падающим пучком с поверхностью ( $\pi/2 - \theta_0$ ), будет порядка одного градуса. Проникновение этого пучка в кристалл сильно ограничено поглощением или дифракцией, когда возбуждается сильное отражение, и может составлять только несколько ангстрем. Другой важный фактор, на который нужно обратить внимание в этом случае, заключается в том, что хотя для электронов показатель преломления кристалла может быть лишь немного больше единицы, для таких малых углов падения эффекты преломления будут значительными. Волны, дифрагировавшие от плоскостей, параллельных поверхности и имеющих межплоскостные расстояния порядка 2—3 Å, могут претерпеть полное внутреннее отражение и не выйти из кристалла. Дифракционные волны, проникающие в кристалл при немного больших углах, преломятся так, что на дифракционных картинах они сильно сместятся.

Поскольку дифракционные углы так малы, а эффекты преломления относительно велики, метод дифракции электронов высоких энергий на отражение чрезвычайно чувствителен к небольшим отклонениям поверхности от точной плоскости, а также к составу самых верхних слоев атомов в кристалле [62, 300]. Следовательно, если будут делаться попытки связать экспериментальные результаты с теоретическими предсказаниями, то с особой тщательностью должна быть приготовлена плоская чистая поверхность.

Существует и другая сложность. Дело в том, что даже элементарные рассуждения показывают неприемлемость простого двухволнового приближения для любой практической экспериментальной ситуации — необходима полная  $n$ -волновая динамическая трактовка [61]. То же можно сказать об использовании электронов низких энергий (от 10 до 500 эВ) с почти отвесным падением на поверхность, когда возникает существенно  $n$ -волновая дифракционная ситуация с дополнительными сложностями, и поэтому здесь она рассматриваться не будет.

Однако двухволновое приближение большей частью адекватно описывает ситуацию при отражении рентгеновских лучей и нейтронов (в случае Брэгга) от поверхностей больших совершенных кристаллов. Первые результаты для непоглощающего кристалла, предсказывающие область полного отражения, получил Дарвин [108]

в 1914 г. Сравнительно недавно более полное обсуждение сделали Джеймс в 1950 г. и Бэттерман и Коул [15] в 1964 г. Согласие между предсказаниями двухволновой теории и экспериментальными результатами превосходное. Для нейтронов см. работу Голдбергера и Зейтца [162]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> См. также гл. 7 и 8 в книге: З. Г. Пинскер, Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах, «Наука», 1974. — *Прим. ред.*

## Динамические дифракционные эффекты

### 9.1. Полосы равной толщины и кривые качания при дифракции электронов

#### 9.1.1. Формулы интенсивности

Мы видели в гл. 8, что, когда применимо обычное малоугловое приближение для дифракции электронов высоких энергий, интенсивности прошедшего и дифрагированного пучков от плоскопараллельной пластинки кристалла могут быть записаны в простой форме, в частности для случая без поглощения и для centrosymmetric кристаллов

$$I_0 = (1 + \omega^2)^{-1} \left[ \omega^2 + \cos^2 \left\{ \frac{\pi H (1 + \omega^2)^{1/2}}{\xi_h} \right\} \right], \quad (9.1)$$

$$I_h = 1 - I_0 = (1 + \omega^2)^{-1} \left[ \sin^2 \left\{ \frac{\pi H (1 + \omega^2)^{1/2}}{\xi_h} \right\} \right], \quad (9.2)$$

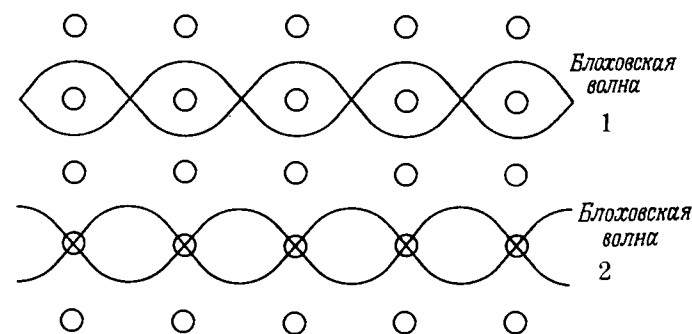
где при этих специальных условиях  $\xi_h = \kappa / |v_h| = (2\sigma\Phi_h)^{-1}$  и  $\omega = \xi_h \cdot \zeta_h = \Delta\theta \cdot \xi_h / d_h$ ; здесь  $\omega$  — мера отклонения от угла Брэгга. Если падающий пучок находится точно при угле Брэгга, т. е.  $\omega = 0$ , то

$$I_h = 1 - I_0 = \sin^2 \{ \pi H |v_h| / \kappa \}. \quad (9.3)$$

Это хорошо известное маятниковое решение Эвальда. Падающий и дифрагированный пучки обмениваются энергиями почти так же, как связанные маятники. Связь в этом случае обеспечивается рассеянием одного пучка в другой пропорционально  $|v_h|$ .

#### 9.1.2. Картина процесса в реальном пространстве

Другая картина дифракционного процесса получается при рассмотрении волновых полей в реальном пространстве кристаллической решетки. Падающая плоская волна  $\psi_0$  и дифрагированная волна  $\psi_h$ , распространяющиеся в направлениях, составляющих соответственно углы  $+\theta_B$  и  $-\theta_B$  с отражающей плоскостью, будут



Фиг. 9.1. Иллюстрация связи двух блоховских волн с плоскостями решетки для двухволнового приближения.

интерферировать, образуя стоячее волновое поле, которое имеет периодичность плоскостей решетки. Но мы уже видели, что при этих условиях существуют два решения волнового уравнения и соответственно два волновых поля, или две блоховские волны<sup>1</sup>. Эти две блоховские волны соответствуют двум решениям, которые имеют полную симметрию дифракционных условий в решетке, а именно: одна имеет узлы между атомными плоскостями, а другая — на атомных плоскостях, как показано на фиг. 9.1. При угле Брэгга эти два решения равновероятны и имеют равные амплитуды. Однако, поскольку блоховские волны находятся в потенциальном поле, модулированной волной колебаний решетки с амплитудой  $\Phi_h$ , они будут определяться не средним потенциалом  $\Phi_0$ , а модифицированным  $\Phi_0 \pm \Phi_h$ , где знак «+» относится к блоховской волне 1.

Таким образом, значения показателя преломления и волнового числа для двух блоховских волн будут отличаться (ср. фиг. 8.3). После того как эти две блоховские волны прошли через толщину  $H$  кристалла, они будут отличаться по фазе на величину, пропорциональную  $H(\Phi_h/E_0)$ . Следовательно, когда оба вклада в дифрагированную волну в кристалле суммируются для образования дифрагированной волны в вакууме, они могут в зависимости от толщины либо усиливать, либо гасить друг друга. По мере того как толщина кристалла возрастает, дифракционная интенсивность будет меняться по синусоиде с периодом  $H = \kappa / |v_h| = \xi_h$ . Из того обстоятельства, что между прошедшей и дифрагированной волнами

<sup>1</sup> «Блоховская волна» эквивалентна представлению соответствующего волнового поля или моды. Значение амплитуды такого поля представляет сумму амплитуд преломленной и дифрагированной волн с учетом соответствующего сдвига фаз. Такое поле имеет пучности и узлы на атомных плоскостях и между ними. — Прим. ред.

существует разность фаз  $\pi/2$ , вытекает, что при усилении дифрагированного пучка гасится прошедший, в то же время сумма интенсивностей двух пучков остается постоянной.

Таким образом, маятниковое решение можно рассматривать как результат двойного преломления в кристалле, похожий в некоторой степени (хотя и отличный в принципиальном отношении) на оптический случай прохождения поляризованной волны через анизотропный кристалл.

### 9.1.3. Кривые качания

Действие отклонения от брэгговского угла ( $\omega \neq 0$ ) заключается в уменьшении средней интенсивности дифракционного пучка в  $(1 + \omega^2)$  раз и уменьшении периодичности осцилляций с толщиной из-за умножения  $\xi_h$  на  $(1 + \omega^2)^{-1/2}$ .

Для фиксированной толщины изменение дифракционной интенсивности с отклонением от угла Брэгга хорошо видно после подстановки  $\omega = \xi_h \zeta_h$ , как в (8.26), если (9.2) записать в виде

$$I_h = \frac{\xi_h^{-2}}{\xi_h^{-2} + \zeta_h^2} \sin^2 \left\{ \pi H (\xi_h^{-2} + \zeta_h^2)^{1/2} \right\}. \quad (9.4)$$

Тогда, если  $\zeta_h^2$  гораздо больше, чем  $\xi_h^{-2} = |v_h|^2 / \chi^2$ , интенсивность приблизительно равна

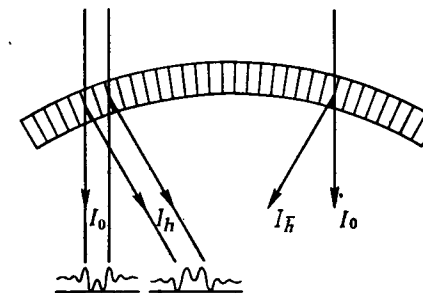
$$I_h' = \frac{|v_h|^2}{\chi^2} \pi^2 H^2 \frac{\sin^2(\pi H \zeta_h)}{(\pi H \zeta_h)^2}, \quad (9.5)$$

а это есть точное выражение<sup>1</sup> для кинематической дифракции от плоскопараллельной пластинки толщиной  $H$  как функция ошибки возбуждения  $\zeta_h$ .

Таким образом, двухволновое решение приводит к формуле кинематической интенсивности, если сила взаимодействия с решеткой, пропорциональная  $|v|$ , стремится к нулю и если для конечного  $v_h$  ошибка возбуждения достаточно велика.

Если угол падения электронного луча меняется и регистрируется дифракционная интенсивность для получения кривой качания, то отклонение от простой  $(\sin^2 x) / x^2$ -кривой кинематической теории будет наиболее заметным при почти точном выполнении условия Брэгга. Для  $\omega = 0$  или  $\zeta_h = 0$ , интенсивность с возрастанием толщины будет синусоидально осциллировать, согласно формуле (9.3), вместо того, чтобы непрерывно возрастать с  $H^2$ , как следует из (9.5).

<sup>1</sup> При условии, что  $H$  для двухволнового приближения соответствует максимуму дифрагированной волны. — Прим. ред.



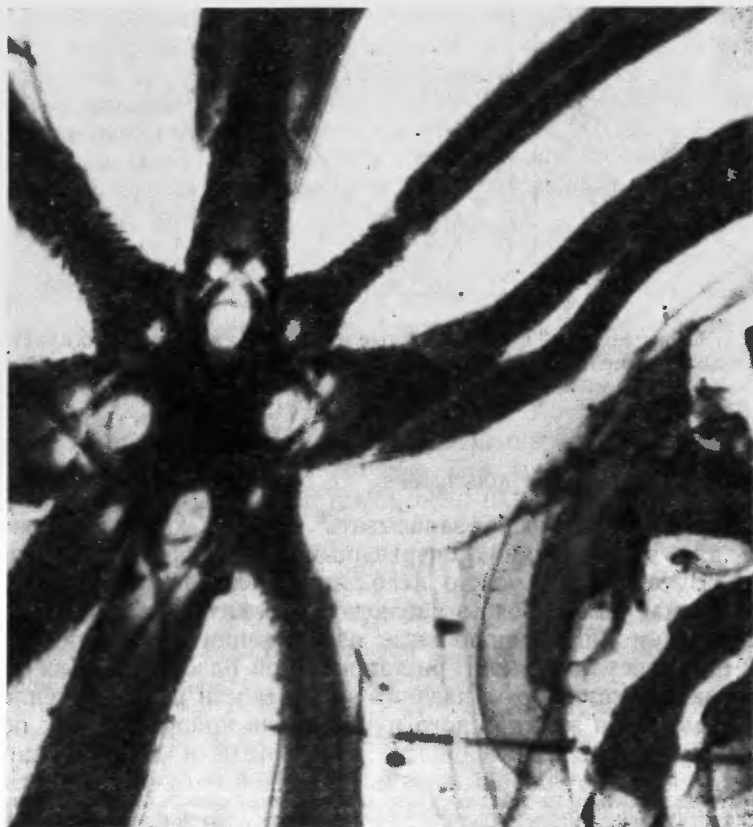
Фиг. 9.2. Светлопольные и темнопольные изображения изогнутого кристалла показывают изменение дифракционной интенсивности как функцию угла падения.

### 9.1.4. Экстинкционные контуры

На практике неудобно записывать кривую качания, поворачивая для этого тонкий совершенный кристалл в электронном пучке<sup>1</sup>. Вместо этого можно использовать любой из двух методов. Так, например, можно наблюдать в электронном микроскопе светлопольные или темнопольные изображения равномерно изогнутой плоскопараллельной кристаллической пластинки. Для плоской падающей волны угол падения на плоскости решетки меняется при перемещении электронного пучка вдоль кристалла, как показано на фиг. 9.2. Интенсивность прошедшего и дифракционного пучков в любой точке выходной поверхности будет зависеть от ошибки возбуждения для плоскостей решетки в данной точке, и при постоянной кривизне кристалла ошибка возбуждения будет меняться вдоль кристалла почти линейно. Тогда, если в изображении участвуют дифракционные пучки, интенсивность в результирующем изображении будет меняться, согласно (9.4), как функция расстояния вдоль кристалла, эквивалентная изменению  $\zeta_h$ . Прямые проходящие пучки дадут светлопольное изображение, которое в этом случае, если пренебречь поглощением, покажет изменение интенсивностей  $1 - I_h(\zeta_h)$ .

Таким образом, изображение изогнутого кристалла будет пересекаться *экстинкционными контурами*, темными на светлом поле и светлыми на темном, которые имеют форму сильных и побочных слабых полос, отмечающих те части кристалла, которые на-

<sup>1</sup> См., например, важную работу Мейер-Эмзен (G. Meyer-Ehmsen, Zs. Phys., 218, 352 (1969)). — Прим. ред.



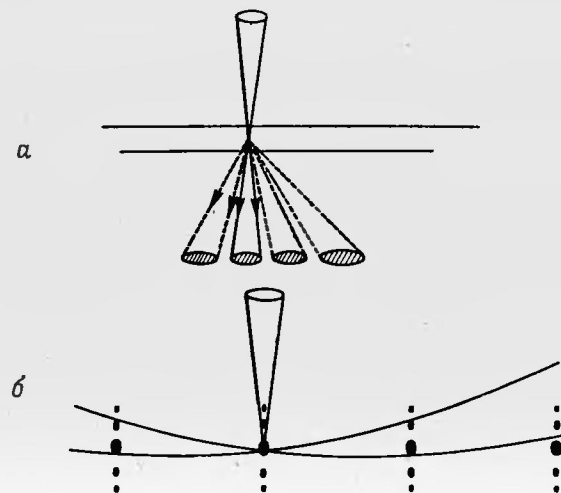
Фиг. 9.3. Электронная микрофотография тонкого кристалла золота, на которой видны экстинкционные контуры, относящиеся к кристаллу, изогнутому в двух измерениях.

Центр «звезды» соответствует направлению [100].

ходятся в точной ориентации и дают по этой причине дифракционный пучок<sup>1</sup>.

На фиг. 9.3 показано изображение кристалла, изогнутого в двух направлениях. Экстинкционные контуры, как правило, образуются в виде рядов параллельных линий, соответствующих более высоким положительным и отрицательным порядкам отраже-

<sup>1</sup> Поскольку на фиг. 9.2 показано прохождение через изогнутую пластинку постоянной толщины, полосы, о которых идет речь в тексте, являются не экстинкционными (или толщинными), а изгибными контурами, и их появление как раз отвечает отклонениям от точного значения  $\theta$ ; они являются побочными максимумами маятникового решения. — Прим. ред.



Фиг. 9.4. Образование дифракционной картины в сходящемся пучке. а — в реальном пространстве; б — в обратном пространстве, где сфера Эвальда для каждого направления падения дает свое пересечение с распределением рассеивающей способности.

ния, т. е. систематическому ряду, такому, как  $\dots -3h, -2h, -h, \dots h, 2h, 3h, \dots$ . Тот факт, что ряды параллельных линий в общем не имеют вид простых контуров, как предполагает двухволновая теория и проиллюстрировано на фиг. 9.2, есть отчасти следствие пренебрежения в двухволновой теории, приведенной выше, действием поглощения и частично обязан присутствию  $n$ -волновых динамических дифракционных эффектов, которые специально исключены из двухволновой трактовки. Другое подтверждение присутствия  $n$ -волновых динамических эффектов рассеяния, включающих в этом случае *несистематические* взаимодействия, — это то, что в точках, где пересекаются непараллельные экстинкционные контуры, интенсивности контуров никоим образом не складываются, но могут флуктуировать в широком диапазоне<sup>1</sup>.

#### 9.1.5. Дифракция в сходящемся пучке

Во втором способе наблюдения кривых качания при дифракции на тонком плоскопараллельном кристалле используется метод дифракции в сходящемся пучке, впервые предложенный Косселем

<sup>1</sup> Фиг. 9.3 не поддается надежной интерпретации. Заметим, что образование систематического ряда отражений не связано с экстинкцией. — Прим. ред.



Фиг. 9.5. Дифракционная картина в сходящемся пучке для тонкого совершенного кристалла MgO, показывающая вариацию интенсивности в зависимости от угла падения для отражений  $2h, 0, 0$ .

Видны некоторые нарушения полос вследствие нестематических взаимодействий.

и Молленштедтом [263]. В этом случае электронный пучок конечной апертуры фокусируется на образце. Если пучок ограничен круглой апертурой, каждое пятно дифракционной картины расширяется в круглый диск, как показано на фиг. 9.4, а. Для каждого угла падения в сходящемся пучке можно построить соответствующую сферу Эвальда и найти дифракционные интенсивности; это показано на схеме обратной решетки (кинематический случай) фиг. 9.4, б. Тогда изменение интенсивности в пределах центрального пятна и дисков дифракционных пятен в дифракционной картине будет соответствовать изменению интенсивности в зависимости от угла падения. На фиг. 9.5 представлена типичная картина дифракции в сходящемся пучке на тонком совершенном кристалле MgO.

В двухволновом случае диски падающего и дифракционного пучков будут пересекаться параллельными полосами интенсивности, согласно уравнению (9.4) для  $I_h$  и  $I_0 = 1 - I_h$ . На этой основе Мак-Гиллари [296] интерпретировала картины в сходящемся пучке, полученные Косселем и Молленштедтом от тонких кристаллов.

слюды, и, используя уравнение (10.4) или ему эквивалентное, из вида изменений интенсивности смогла получить значения  $|v_h|$  для разных отражений. Как потом оказалось, значения, которые она вывела, блестяще согласуются с значениями  $|v_h|$ , вычисленными из структуры слюды.

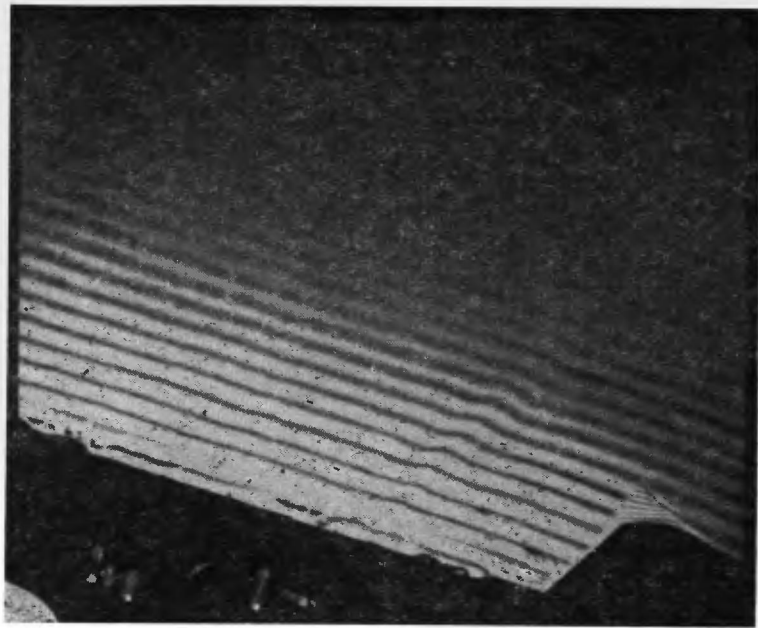
Методику дифракции в сходящемся пучке усовершенствовали сначала Хорни [196] и затем Гудман и Лемпфул [163] и Кокейн и др. [57]. Как подробно будет изложено позже (гл. 14), последние две группы авторов развили данную методику как способ точных измерений интенсивности; при этом они показали, что двухволновые результаты образуют только первое приближение к  $n$ -волновой дифракции, и использовали  $n$ -волновые динамические дифракционные эффекты для вывода значений коэффициентов Фурье  $v_h$  или  $\Phi_h$  с большой точностью<sup>1</sup>.

#### 9.1.6. Дифракция и изображения клиновидных кристаллов

Оставаясь в рамках разумных приближений, дифракцию на клиновидном кристалле можно описать с помощью теории прохождения через плоскопараллельный кристалл. Детально это сделал Като [247]. Для получения волны, выходящей в вакуум, вводятся граничные условия для выходной поверхности, не параллельной входной. Из элементарных соображений следует, что поскольку кристалл имеет два значения для электронно-оптического показателя преломления, соответствующие коэффициентам потенциала  $v_0 \pm v_h$ , и падающая, и дифракционная волны будут преломляться «прямой» кристалла и дадут две волны, выходящие при мало отличающихся направлениях. Тогда каждое пятно в дифракционной картине будет расщепляться на пару двух близких пятен. У выходной грани кристалла два волновых поля будут интерферировать, давая синусоидальное изменение интенсивности с толщиной, которое наблюдается затем либо в прошедшем, либо в дифрагировавшем пучках. Таким образом, электронно-микроскопические изображения в светлом или темном поле покажут картину синусоидальных полос, пересекающих изображение клина (фиг. 9.6).

Другое объяснение этого эффекта — оно требует дальнейшего подтверждения, но дает существенно правильный результат, — основывается на предположении, что для каждой толщины клина интенсивности падающего и дифрагированного пучков будут точно такие же, как для плоскопараллельного кристалла той же толщи-

<sup>1</sup> Усовершенствование метода в указанных работах, связанное с увеличением угла сходимости падающего пучка за пределы угловой ширины дифракционных пучков, делает их интерпретацию ненадежной, поскольку многоволновая теория основана на приближении плоской падающей волны. — Прим. ред.



Фиг. 9.6. Почти синусоидальные толщинные полосы в темнопольном изображении клиновидного кристалла кремния. Изображение получено с использованием отражения [111], когда условие Брэгга удовлетворяется для направления [222].

ны. Тогда изменение интенсивности на светопольном или темнопольном изображениях клина будут описываться уравнениями (9.1) и (9.2), а расстояние в изображении связано с толщиной  $H$  через угол клина и ориентацию кристалла по отношению к пучку.

Эти толщинные полосы впервые наблюдались на изображениях кристаллов дыма  $MgO$ , которые образуют почти совершенные кубы и поэтому предоставляют до шести клиновидных областей для падающего пучка [187, 257]. Соответствующее расщепление дифракционных пятен, обязанное эффекту двойного лучепреломления, наблюдали в дифракционных картинах от дыма  $MgO$  Каули и Рис [65, 66] и Хондзо [203]. Шесть клиновидных областей куба  $MgO$  приводят к звездоподобной группе из шести пар пятен, окружающих положение дифракционного пятна от плоского кристалла. В последние годы более детальное изучение распределения интенсивностей в изображениях клиновидных кристаллов показало, что часто происходят сильные отклонения от простого синусоидального закона изменений интенсивностей двух волн. Точные измерения распределения интенсивностей показали замечательное

согласие с  $n$ -волновыми динамическими вычислениями и были использованы для получения значений коэффициентов Фурье потенциала  $v_h$  или  $\Phi_h$  (см. обзор [93]).

Аналогично Мольер и Вагенфельд [308] и Лемпфул и Рейсланд [285], более полно изучавшие тонкую структуру преломления дифракционных пятен, показали, что от клина может быть получено не только два, но множество пятен. Лемпфул и Рейсланд записали расщепление как функцию ориентации кристалла, или  $\zeta_h$ , и поэтому смогли начертить длины различных волновых векторов в кристалле и затем построить дисперсионную поверхность с рядом ветвей<sup>1</sup>.

### 9.1.7. Эффекты поглощения для клиньев

С введением поглощения в двухволновое решение интенсивности падающего и дифрагированного пучков, прошедших через тонкий кристалл, видоизменяются, как показано в уравнениях (8.30) и (8.31). Существует суммарная потеря интенсивности обоих пучков, связанная со средним коэффициентом поглощения  $\mu_0$ . При этом добавляется неосциллирующий член, который дает фон к синусоидальным осцилляциям. Для простоты мы рассмотрим специальный случай, в котором выполняется точное условие Брэгга, т. е.  $\omega = 0$ . Тогда

$$I_0 = \frac{1}{2} \exp\{-\mu_0 H\} \left[ \operatorname{ch} \mu_h H + \cos\left(\frac{2\pi H}{\xi_h}\right) \right], \quad (9.6)$$

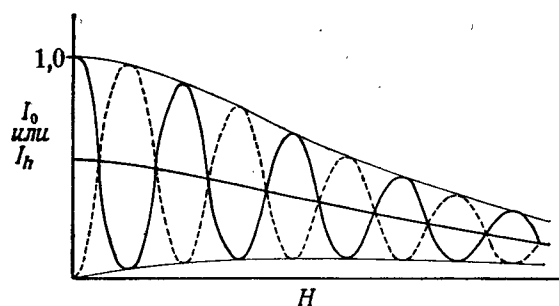
$$I_h = \frac{1}{2} \exp\{-\mu_0 H\} \left[ \operatorname{ch} \mu_h H - \cos\left(\frac{2\pi H}{\xi_h}\right) \right]. \quad (9.7)$$

Эти интенсивности схематически представлены как функции толщины на фиг. 9.7, которая дает представление о форме, ожидаемой для толщинных полос в изображениях кристаллического клина; мы видим, что получается нечто похожее на распределение интенсивности полос на фиг. 9.6. Первые члены в (9.6) и (9.7) дают неосциллирующую «центральную кривую» с профилем

$$\frac{1}{4} [\exp\{-(\mu_0 + \mu_h) H\} + \exp\{-(\mu_0 - \mu_h) H\}].$$

Из этих двух слагаемых первое будет затухать более быстро, если  $\mu_h$  имеет тот же знак, что и  $\mu_0$ . Тогда для большого  $H$  профиль центральной кривой есть  $\exp\{-(\mu_0 - \mu_h) H\}$ . Она спадает с  $H$

<sup>1</sup> Здесь уместно вспомнить о весьма прецизионных экспериментальных исследованиях толщинных (экстинкционных) контуров, проведенных в Тулузе (Франция). См., например: *A. Mazel, R. Ayroles, Compt. rend., 267B, 108 (1968); A. Mazel, Compt. rend., 269B, 245 (1969)*; там же приведена литература. — *Прим. ред.*



Фиг. 9.7. Схема изменений интенсивности падающего и дифракционного пучков в двухволновом случае с поглощением и для толщины клина кристалла  $H$ .

более медленно, чем амплитуда осциллирующей части, которая пропорциональна  $\exp\{-\mu_0 H\}$ .

Далее в принципе возможно вывести значения  $\mu_0$  и  $\mu_h$  из формы полос равной толщины. Попытки Уеды и др. [379] сделать это дали некоторые результаты, но показали отклонения от двухволновой формулировки.

С помощью картины блоховских волн, прошедших через кристалл (фиг. 9.1), можно видеть, что, если поглощение имеет место при прохождении электронов вблизи атомов, две блоховские волны будут поглощаться по-разному. Поскольку вероятность нахождения электрона в определенном положении пропорциональна квадрату модуля волновой функции, электроны, описываемые блоховской волной 1, будут с большей вероятностью находиться в непосредственной близости от атомов и поэтому будут более сильно поглощаться (с коэффициентом поглощения  $\mu_0 + \mu_h$ ), в то время как электроны, соответствующие блоховской волне 2, будут большую часть времени находиться между плоскостями атомов и поэтому будут меньше поглощаться (с коэффициентом поглощения  $\mu_0 - \mu_h$ ). Поэтому, когда электроны покидают кристалл, вклады от двух блоховских волн в дифракционный пучок не будут иметь одинаковую амплитуду и поэтому не смогут дать интерференционные полосы максимального контраста.

Мы видели раньше, что две блоховские волны имеют разные показатели преломления в кристалле и в связи с этим дают волны в вакууме от клиновидного кристалла, немного отличающиеся по направлению. При наличии поглощения дифракционное пятно будет расщепляться на две компоненты разной интенсивности. Максимально преломленная волна от блоховской волны 1 будет поглощаться наиболее сильно. Впервые это наблюдали и проанализировали Хондзо и Михамма [204].

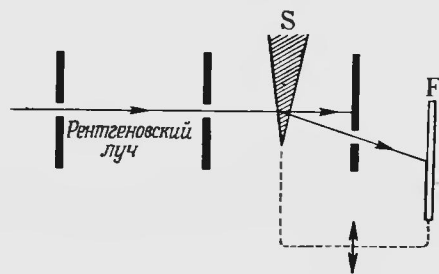
Кроме того, поглощение так воздействует на кривую отражений для кристалла в прошедшем пучке (т. е. на экстинкционный контур для светлополюсного изображения изогнутого кристалла), что ее симметрия пропадает. Это видно уже из присутствия асимметричного синусного члена в уравнении (8.30) и следует также из вида дисперсионной кривой на фиг. 8.3. Мы установили здесь, что при угле Брэгга одинаково возбуждены обе ветви дисперсионной поверхности, но при таком падении пучка, когда  $L$  находится слева от  $L_0$ , преобладает ветвь 1, а когда  $L$  находится справа от  $L_0$ , преобладает ветвь 2. Таким образом, поглощение делает две ветви неэквивалентными, и интенсивности по обе стороны угла Брэгга будут отличаться.

При переходе от отражения  $h$  к отражению  $\bar{h}$  асимметрия будет меняться на противоположную. Поэтому мы видим на картине экстинкционных контуров (фиг. 9.3), что область между двумя сильными параллельными полосами  $h$  и  $\bar{h}$  имеет тенденцию быть более темной, чем область снаружи от них.

## 9.2. Динамические эффекты при дифракции рентгеновских лучей и нейтронов

### 9.2.1. Методы рентгеновской дифракции

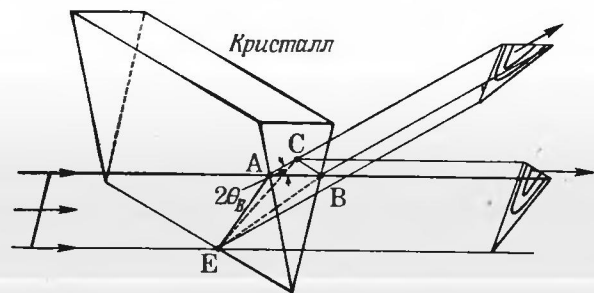
За исключением фактора поляризации, который появляется в (8.14), и неприменимости малоуглового приближения, динамические эффекты при дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, казалось бы, точно такие же, как и при дифракции электронов, и в самом деле толщинные полосы наблюдались как для рентгеновских лучей, так и для нейтронов. Однако различие в свойствах излучений и условиях для экспериментального выполнения наблюдений вносят сложности, которые не встречаются при дифракции электронов. В случае дифракции электронов мы рассматриваем небольшие кристаллы, много меньшие размеров падающего пучка, который можно так хорошо сфокусировать, что его можно аппроксимировать плоской волной. Толщинные полосы, имеющие периодичность порядка сотен, а иногда нескольких тысяч  $\text{\AA}$ , наблюдаются с помощью электронного микроскопа. Углы дифракции настолько малы, что разницей в пути падающего и дифрагировавшего пучков часто можно пренебречь. Для рентгеновских лучей таких же возможностей для коллимирования пучка и формирования изображения методами микроскопии не существует. Периодичность толщинных полос достигает сотен микрометров, и поэтому ее можно зафиксировать непосредственно на фотопленке и затем увеличить оптическим путем, но образцы имеют размеры порядка нескольких миллиметров; для таких размеров практически трудно



Фиг. 9.8. Метод, используемый для получения рентгеновских проекционных топограмм.

Образец  $S$ , в этом случае клиновидный кристалл, и фотопленка  $F$  жестко связаны и движутся вместе вверх и вниз.

получить хорошо коллимированные пучки достаточной интенсивности. Разработаны две специальные схемы эксперимента. Для получения рентгеновских проекционных топограмм кристаллов с целью изучения дислокаций и других кристаллических дефектов можно использовать схему, предложенную Лангом [278]. Ее принцип продемонстрирован на фиг. 9.8. Ряд тонких щелей выделяют падающий на образец  $S$  рентгеновский луч и луч, дифрагированный на данный угол. Образец  $S$  и фотопленка  $F$  жестко связаны между собой и во время съемки одновременно двигаются вверх и вниз<sup>1</sup>. Фотопленка регистрирует при этом изменение дифракционной интенсивности как функции положения образца, а для клиновидного кристалла она показывает толщинные полосы [249]. Во втором измерении вдоль длины щелей, хотя пучок расходится от источника, он почти не меняет угол падения на отражающие плоскости. Следовательно, в этом направлении дифрак-



Фиг. 9.9. Получение секционной топограммы, когда тонкий плоскоколлимированный рентгеновский луч пересекает клиновидный кристалл.

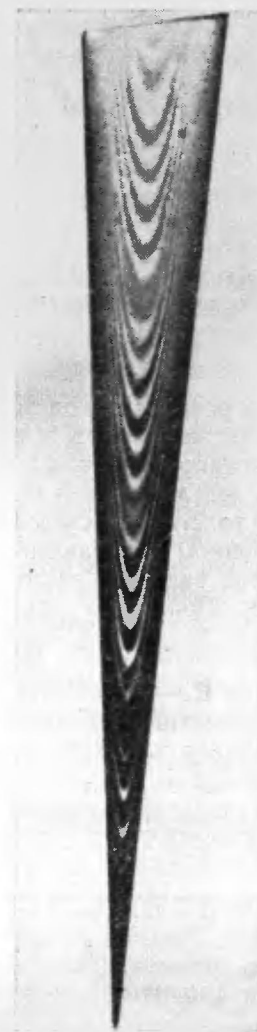
<sup>1</sup> Принцип сканирования. — Прим. ред.

ционные условия постоянны. Разрешение топограммы зависит от размеров источника по отношению к расстояниям от источника до образца и до пленки.

Второй тип эксперимента — это схема, предложенная Като и Лангом [249] для получения секционных топограмм. В этом случае тонкий, плоский, хорошо монохроматизированный рентгеновский луч пересекает клиновидный кристалл под большим углом к ребру, как показано на фиг. 9.9. Падающий луч входит в кристалл вдоль линии  $AE$ . Луч, прошедший в прямом направлении, покидает кристалл вдоль линии  $EB$ , но после дифракции на угол  $2\theta_B$  обратно в направлении падения луча, покидающий кристалл в этом направлении, выходит из всего треугольника  $EBC$ . Аналогично выходит дифракционный луч из всего треугольника  $EBC$ . Следовательно, фотопленка, помещенная позади кристалла, покажет два треугольника интенсивности. Если бы мы рассматривали случай дифракции электронов, то можно было бы ожидать, что эти треугольники будут пересечены полосами равной толщины, параллельными ребру кристалла. Но в данном случае полосы имеют вид острых гипербол, как показано на секционной топограмме от ребра кристалла кремния (фиг. 9.10).

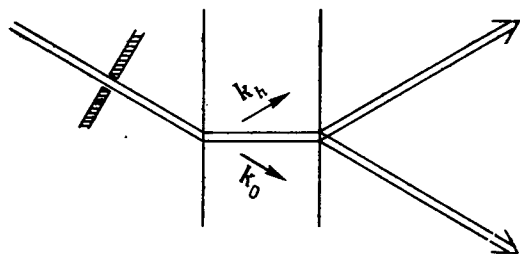
### 9.2.2. Поток энергии

Приведенные выше результаты подчеркивают различие в экспериментальных условиях для рентгеновских лучей и электронов. Прежде всего, поскольку для рентгеновских лучей углы дифракции велики, а ширина пучка мала по сравне-



Фиг. 9.10. Репродукция секционной топограммы, полученной от клиновидного кристалла кремния с использованием отражения 400 методом, который показан на фиг. 9.9. (Из работы Като [252], согласно Т. Кадзимуре.)





Фиг. 9.11. Пространственное расположение потока энергии дифракционного пучка для узкого рентгеновского луча, падающего на толстый совершенный кристалл.

нию с размерами кристалла, путь луча через кристалл можно проследить детально. Как видно из фиг. 9.10, для тонких кристаллов интенсивность пучка распределяется в кристалле довольно равномерно в пределах возможного диапазона направлений от  $\mathbf{k}_0$  до  $\mathbf{k}_h$ . Для более толстых кристаллов энергия концентрируется в некотором определенном направлении. Это направление потока энергии, которое задается вектором Пойнтинга. Лауэ [283] показал, что вектор Пойнтинга равен

$$\mathbf{S} = \mathbf{k}_0 |\mathbf{E}_0|^2 + \mathbf{k}_h |\mathbf{E}_h|^2, \quad (9.8)$$

где  $\mathbf{E}_0$  и  $\mathbf{E}_h$  — амплитуды вектора электрического поля в кристалле, эквивалентные скалярным амплитудам  $\psi_0$  и  $\psi_h$ . Таким образом, при точном угле Брэгга, когда амплитуды падающего и прошедшего лучей равны<sup>1</sup>, поток энергии направлен посередине между  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}_h$ , т. е. параллельно дифракционным плоскостям. Тогда для толстого кристалла путь рентгеновского луча можно представить приблизительно так, как показано на фиг. 9.11. С увеличением отклонения от угла Брэгга направление потока энергии приближается к направлению падающего луча.

### 9.2.3. Картина дисперсионной поверхности

Следующее отличие дифракции рентгеновских лучей от случая дифракции электронов связано с относительной силой взаимодействия с кристаллом. Используя представление дисперсионной поверхности, мы можем видеть, что отклонение дисперсионной поверхности от двух пересекающихся сфер на фиг. 8.3 зависит от этой силы взаимодействия, поскольку, например, согласно (8.12), аккомодация при угле Брэгга равна  $|\nu_h| \cos \theta_h / 2\kappa$ . Так, для отра-

<sup>1</sup> То есть в прозрачном кристалле. — Прим. ред.

жения от поверхности большого кристалла в случае Брэгга угловая ширина кривой отражения равна этой величине, умноженной на 2. Для рентгеновских лучей эта величина порядка  $10^{-5}$  рад или меньше, тогда как для электронов она равна  $\sim 10^{-2}$  рад.

С другой стороны, падающий электронный пучок можно сколлимировать так, что он будет иметь угловую расходимость  $10^{-5}$  рад и меньше, но для рентгеновских лучей расходимость излучения от каждой точки источника дает изменение угла падения на облучаемый участок образца (шириной около 20 мкм) порядка  $10^{-4}$  рад. Таким образом, для электронов приближение плоской волны является хорошим, а для рентгеновских лучей уже необходимо рассматривать когерентную сферическую волну от каждой точки источника с изменением угла падения, значительно большим чем угловая ширина брэгговского отражения. Тогда на картине дисперсионной поверхности нельзя рассматривать только одно направление падения, определяющее две точки связки на двух ветвях поверхности, как это сделано на фиг. 8.3. Вместо этого следует учесть, что вокруг  $L_0$  одновременно и когерентно возбуждена целая область дисперсионной поверхности. Эту ситуацию реализовали Като и Ланг [249], и Като [251] показал, как провести интегрирование по фронту сферической волны и получить выражения, дающие правдоподобную оценку особенностей секционных топограмм. Затем интенсивность толщинных полос, полученных на проекционных топограммах, вычисляют путем интегрирования секционной топограммы вдоль линий равной толщины.

Еще на одну сложность в случае дифракции рентгеновских лучей указывает периодическое ослабление полос в секционной топограмме (см. фиг. 9.10). Как было показано, такое ослабление возникает из-за поляризационных эффектов. Две компоненты вектора смещения электромагнитного поля, поляризованные параллельно и перпендикулярно дифракционной плоскости, имеют различные волновые векторы и амплитуды в кристалле в результате действия фактора  $P$  в дисперсионных уравнениях [см. (8.14)]. Поэтому получаются два независимых ряда полос, немного отличающихся по периоду. Периодическая модуляция контраста полосы объясняется тогда биением этих двух периодичностей.

Сферически-волновая теория Като дает возможность с достаточной точностью интерпретировать рентгеновские толщинные полосы, что позволяет использовать их для определения с высокой точностью структурных амплитуд. Только в исключительных случаях существует некоторая сложность, возникающая из ограниченный двухволнового приближения, поскольку  $n$ -волновой дифракционной ситуации можно легко избежать. Главное ограничение метода вытекает из необходимости использовать кристаллы, которые почти совершенны, без дислокаций и без искажений. Такие кристаллы можно получить, помимо кремния и германия, для

весьма узкого ряда веществ. Краткое изложение метода и результатов дал Като [252]<sup>1</sup>.

#### 9.2.4. Дифракция нейтронов

Хотя эксперименты по дифракции нейтронов можно планировать параллельно с опытами по рентгеновской дифракции, все же наиболее успешными экспериментами с нейтронами были эксперименты Шулля [358], который задумал их так, чтобы использовать некоторые выгодные свойства нейтронного источника. Пучок из ядерного реактора является «белым излучением» со сплошным распределением интенсивности по длине волны. Из-за отсутствия сильных монохроматических «характеристических» линий, подобных рентгеновским, и из-за слабости пучка нейтронов применение сильно монохроматизированных пучков невыгодно. Вместо этого в своих экспериментах Шульц использовал длину волны как переменную. В схеме эксперимента, в которой пути пучков такие же, как на фиг. 9.11, длины дифрагированных волн меняются при изменении угла падения. Тогда, поскольку экстинкционная длина (8.21) является функцией длины волны, интенсивность прошедшего излучения, флукутирующая как ряд экстинкционных длин в кристалле, изменяется с ориентацией кристалла. Результаты показали очень хорошее согласие с теорией.

#### 9.3. Эффект Боррмана

Аномальное прохождение рентгеновских лучей через кристалл, впервые полученное Боррманом [39, 40], является на первый взгляд удивительным явлением: пропускание излучения толстым совершенным кристаллом может очень сильно возрасти, когда кристалл повернут в точное положение, соответствующее сильному брэгговскому отражению. В случае тонкого кристалла, наоборот, интенсивность прошедшего пучка уменьшается, когда энер-

<sup>1</sup> За последние годы сделаны большие успехи в получении рентгеновских пучков, обладающих ничтожной угловой расходимостью, на порядок меньшей самых узких максимумов отражения от поглощающих кристаллов. Эта расходимость может быть не более 0,1". Подобные пучки получаются в дифрактометрах с двумя или тремя последовательными асимметричными отражениями по Брэггу, в комбинациях параллельного и антипараллельного отражений, а также с использованием эффекта Боррмана. Таким путем реализованы с высокой степенью точности как по полуширине, так и по максимальному отражению максимумы, отвечающие теоретическим, полученным согласно динамической теории в приближении плоской падающей волны. То же относится к реализации различных интерференционных картин, включая экстинкционные полосы и побочные максимумы маятникового решения (см., в частности, уже цитированную книгу З. Г. Пинскера.)— *Прим. ред.*

гия перекачивается из него для образования дифрагированного пучка.

Это явление есть следствие эффектов поглощения при динамической дифракции и может быть понято в первом приближении, если обобщить наши рассуждения об эффектах поглощения в разд. 9.1.7. Две блоховские волны, как предполагалось на фиг. 9.1, имеют разные коэффициенты поглощения, так как для блоховской волны 2 электроны проходят между рядами атомов, а для блоховской волны 1 они в основном проходят в непосредственной близости от атомов и поэтому имеют большую вероятность поглощения. Из уравнений (9.6) и (9.7) следует, что интенсивность, определяемая интерференционным (косинусным) членом в направлении падения и дифракции, уменьшается за счет экспоненциального множителя  $\exp\{-\mu_0 H\}$ ; в то же время член с гиперболическим косинусом в обоих случаях состоит из двух частей, которым соответствуют два эффективных коэффициента поглощения  $\mu_0 \pm \mu_h$ . С увеличением толщины кристалла  $H$  интенсивность, отвечающая наибольшему коэффициенту поглощения, убывает быстрее интенсивности, отвечающей интерференционному члену, и для достаточно больших толщин интенсивность определяется только коэффициентом поглощения  $\mu_0 - \mu_h$ . В таком случае интенсивности в направлениях падающего и дифрагированного лучей будут одинаковы. При условии, что  $\mu_h$  составляет значительную часть  $\mu_0$ , интенсивность каждого из этих пучков легко может превысить интенсивность пучка для ориентации, не отвечающей условию дифракции, для которой коэффициент поглощения равен  $\mu_0$ .

Процесс поглощения рентгеновских лучей в сильной степени локализован, так как он возникает в основном при возбуждении электронов с внутренних оболочек атомов. Таким образом, фурье-преобразование функции поглощения будет очень медленно убывать с расстоянием от начала обратного пространства, и значение  $\mu_h$ , соответствующее направлению дифракционного пучка, может оказаться гораздо меньше значения  $\mu_0$  для прямого направления.

Сложность в случае рентгеновских лучей, связанная с векторной природой амплитуд и с эффектами поляризации, изменяет простой скалярный результат. Коэффициенты поглощения для двух волновых полей даются выражением [14]

$$\mu = \mu_0 \left( 1 \pm P \frac{2 |E_0| |E_h|}{E_0^2 + E_h^2} \frac{\mu_h}{\mu_0} \right). \quad (9.9)$$

Два значения  $P$  для двух поляризаций означают, что будут существовать четыре части пучка с разными коэффициентами поглощения. Часть с наименьшим коэффициентом поглощения может иметь коэффициент поглощения, малый по сравнению с  $\mu_0$ , и может дать пучок, который пройдет через кристалл большой толщины и будет почти полностью поляризован.

Например, для прохождения  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения через кристалл  $\text{Ge}$  толщиной в 1 мм поглощение без какой-либо дифракции дает затухание с  $\exp\{-38\}$ . При условии Брэгга для отражения (220) отношение  $\mu_h/\mu_0$  равно 0,95 и поглощение для четырех частей пучка соответственно равно:

$$\begin{aligned} \sigma\text{-поляризация, ветвь 2: } & \exp\{-1,9\}, \\ \pi\text{-поляризация, ветвь 2: } & \exp\{-12,5\}, \\ \pi\text{-поляризация, ветвь 1: } & \exp\{-63,5\}, \\ \sigma\text{-поляризация, ветвь 1: } & \exp\{-74\}. \end{aligned}$$

Следовательно, фактически вся прошедшая энергия поступает из одной ветви с  $\sigma$ -поляризацией. Усиление прохождения по отношению к кристаллу, не находящемуся в отражающем положении, определяется множителем  $1/4 \exp\{+36,1\}$ .

Вследствие малости углового диапазона, в пределах которого происходит отражение рентгеновских лучей для совершенного кристалла, эффект Боррмана на прохождение дает очень хорошо коллимированные, а также почти совершенно плоскополяризованные рентгеновские лучи. Это позволяет значительно расширить возможности экспериментов, включающих точные измерения на почти совершенных кристаллах, и дает способ для более полного изучения дифракции, поглощения и процессов рассеяния рентгеновских лучей.

Для дифракции электронов поглощение происходит в основном вследствие плазмонного возбуждения, которое дает вклад только в  $\mu_0$ , и теплового диффузного рассеяния, которое определяет значение  $\mu_h$ , спадающее не очень быстро с углом рассеяния [176]. Отношение  $\mu_h$  к  $\mu_0$  обычно невелико и эффект Боррмана неярко выражен<sup>1</sup>.

Одно интересное следствие изменений процессов поглощения при условиях дифракции Боррмана заключается в том, что эти изменения в поглощении будут в свою очередь влиять на интенсивность любого вторичного излучения, возникающего в результате поглощения. Таким образом, когда электроны сильно дифрагируют в толстом кристалле, существует изменение рентгеновской эмиссии [121, 307]. Ноулз [258] показал также, что при дифракции нейтронов установление стоячих волновых полей, которые уменьшают плотность нейтронов вблизи ядер атомов, снижает неупругие взаимодействия нейтронов с ядрами, приводящие к  $\gamma$ -эмиссии. Для рентгеновских лучей соответствующее наблюдение, сделанное Бэттерманом [13, 14], заключается в том, что измерения

<sup>1</sup> Очевидно, в случае дифракции электронов эффект Боррмана, который должен быть связанным с локализацией актов поглощения в кристалле, в значительной степени объясняется возбуждением атомных электронов. — *Прим. ред.*

интенсивности вторичной флуоресцентной эмиссии из атомов можно использовать для индикации напряженности электрического поля падающего рентгеновского излучения на атомных плоскостях<sup>1</sup>. Недавно сообщалось о ряде дальнейших наблюдений аналогичного характера, включающих картины Кикучи или Коссея, в частности при дифракции электронов; мы обсудим их в гл. 14.

### ЗАДАЧИ

1. Кубический кристалл  $\text{MgO}$  ориентирован так, что дает отражение 220 при условии, что падающий пучок почти параллелен пространственной диагонали куба. Найти форму и размеры группы пятен с тонкой структурой вокруг обычного положения дифракционного пятна на основе двухволнового динамического приближения, положив  $\varphi_0 = 13,5$  В,  $\varphi_{220} = 5,0$  В. Как форма группы пятен будет меняться с отклонением от условия Брэгга (см. [75])?

2. Найти распределение интенсивностей в дифракционных картинах в сходящемся пучке от плоскопараллельного кристалла  $\text{MgO}$ , дающего отражение 220, когда толщина кристалла равна а) половине экстинкционного расстояния и б) двойному экстинкционному расстоянию. Предположить двухволновое приближение без поглощения.

3. Найти, как распределения интенсивностей в задаче 2 будут меняться при наличии поглощения, если  $\mu_{220}'/\mu_0 = 0,2$ . Найти сумму интенсивностей прошедшего и дифракционного пучков и отсюда — потери энергии на поглощение как функцию угла падения. Далее, предполагая, что постоянная часть поглощения приводит к эмиссии мягких рентгеновских лучей, найти изменение эмиссии рентгеновских лучей в зависимости от направления падения электронного пучка.

4. Пучок электронов с энергией 50 кэВ падает на плоскую поверхность совершенного монокристалла  $\text{MgO}$  при скользющем угле падения в несколько градусов. Предположив, что средний внутренний потенциал  $\varphi_0 = 13,5$  В, найти выражение для изменения угла падающего пучка, когда он входит в кристалл. Когда поверхность параллельна плоскости 220, найти ориентацию падающего и дифрагированного пучков снаружи кристалла при точных условиях Брэгга для отражений 220 и 440. Положив  $\varphi_{220} = 5,0$  В и  $\varphi_{440} = 1,6$  В, найти угловую ширину кривой этих отражений в двухволновом приближении.

<sup>1</sup> Этому методу изучения рентгеновского поля в кристалле посвящены последние работы советских авторов (см. примечание на стр. 323). — *Прим. ред.*

## Обобщение на случай многих пучков

### 10.1. Динамическая $n$ -волновая дифракция

Мы видели уже, что при дифракции рентгеновских лучей на совершенных монокристаллах угловая ширина отражения равна  $\sim 10^{-5}$  рад. Для кристаллов простой структуры угловое расстояние между отражениями порядка  $10^{-1}$  рад. Случай более чем одного отражения одновременно является весьма специальным, и в эксперименте его следует искать с особой тщательностью. Когда имеют место трехволновые или многоволновые эффекты, они приводят к некоторым поразительным изменениям интенсивностей, как это видно в исследованиях эффекта Боррмана, сделанных в сходящихся пучках с широким углом схождения (см., например, [42]). Теоретическое изучение трехволнового случая провели Эвальд и Хено [128], см. также [192]<sup>1</sup>.

При дифракции электронов, как мы уже видели, одновременное появление более чем одного дифрагированного пучка есть скорее правило, чем исключение. Для толстых кристаллов возможно, что, если проявить особую тщательность в выборе подходящей ориентации, то по крайней мере 99% энергии брэгговских пучков будет содержаться в двух сильных отражениях. Но для тонких кристаллов, находящихся в высокосимметричных ориентациях, при которых они дают дифракционную картину типа фиг. 6.3 или фиг. 13,4,  $v$ , число пучков, появляющихся одновременно, может достигать нескольких сотен. Вследствие сильного взаимодействия электронов со всеми атомами, за исключением самых легких, амплитуды рассеянных пучков даже от очень тонких кристаллов могут быть достаточно сильными, чтобы обеспечить значительное многократное когерентное рассеяние, а значит, мы должны будем иметь дело с динамической теорией для очень большого числа дифрагированных пучков. С введением в практику исследований высоковольтных электронных микроскопов с ускоряющим напряжением до 1 МэВ или более электронограммы, содержащие очень большое

<sup>1</sup> См. также гл. 12 в книге: З. Г. Пинскер, Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах, «Наука», 1974. — Прим. ред.

число дифрагированных пучков, становятся все более обычным явлением [380]. Длина волны уменьшается даже более быстро с ускоряющим напряжением, чем это вытекало бы из нерелятивистского соотношения, так как релятивистская зависимость имеет следующий вид:

$$\lambda = \left\{ \frac{2m_0 e E}{h^2} \left( 1 + \frac{e E}{2m_0 c^2} \right) \right\}^{-1/2}. \quad (10.1)$$

Постоянная взаимодействия  $\sigma$  составляет

$$\sigma = \frac{\pi}{E\lambda} \frac{2}{1 + (1 - \beta^2)^{1/2}} = \frac{2\pi m_0 e \lambda}{h^2} \left( 1 + \frac{h^2}{m_0^2 c^2 \lambda^2} \right)^{1/2}, \quad (10.2)$$

где  $\beta = v/c$ . Когда напряжение увеличивается, величина  $\sigma$  уменьшается все медленнее и медленнее, стремясь в пределе к постоянной величине.

С уменьшением длины волны сфера Эвальда становится почти плоской, так что она может пересекать большое число имеющих конечные размеры точек обратной решетки. В то же время сила взаимодействия с атомами и, следовательно, сила динамических взаимодействий перестает уменьшаться. В результате число взаимодействующих пучков резко возрастает с ростом ускоряющего напряжения. Следовательно, в случае электронов возникает настоятельная необходимость в  $n$ -волновой динамической трактовке, а поскольку наблюдаемые эффекты разнообразны и теория сложна, применялись различные приближения. Большинство из них использует тот факт, что для высоковольтных электронов возможно упрощающее приближение малоуглового рассеяния. В данной главе мы как раз и обсудим  $n$ -волновую динамическую теорию исключительно с точки зрения высоковольтных электронов.

Одним из наиболее мощных и эффективных подходов к решению  $n$ -волновой дифракционной задачи является так называемое приближение физической оптики, основанное на том типе рассмотрения дифракции, которое содержится в первых нескольких главах данной книги. Поскольку в научных публикациях это приближение было изложено лишь в сжатой форме, для его описания мы выделим специальную, следующую главу. Здесь же мы рассмотрим другие приближения, в некоторой степени более широко известные и используемые, которые сразу же вытекают из рассмотрения двух последних глав.

Согласно Фудзиваре [149], применение метода рядов Борна включает в себя оценку рядов уравнений (1.17) и (1.22), где рассеивающий потенциал относится к плоскопараллельному кристаллу с

$$\varphi(\mathbf{r}) = c \sum_h v_h \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}\}$$

в пределах  $0 \leq z \leq H$ .

Это приводит к тому же типу общих выражений для  $n$ -волновых дифракционных амплитуд, которые будут выведены другими методами. Вследствие заведомо плохой сходимости рядов Борна, это приближение не приводит непосредственно к практически удобным методам вычисления интенсивностей. Поэтому, отсылая читателя к соответствующим работам Фудзивары, мы не будем проводить более детального обсуждения.

## 10.2. Обобщение теории Бете на случай прохождения

### 10.2.1. Матричная формулировка

Взяв за исходный пункт уравнение Шредингера для электрона в периодическом потенциале [см. (8.1)], мы вывели общее матричное уравнение (8.7), которое связывает амплитуды  $\Psi_h$  и волновые векторы  $\mathbf{k}_h$  волнового поля, устанавливающегося при вхождении падающего пучка в кристалл.

Если мы включим в рассмотрение  $N$  точек обратной решетки, то будет  $2N$  решений, которые даются тем условием, что определитель матрицы равен нулю. Трудность создают члены второго порядка на диагонали матрицы  $N \times N$ . В общем можно показать, что  $2N$  решений получаются при использовании матрицы  $2N \times 2N$ , имеющей члены только первого порядка, в уравнении вида

$$\det \left| \begin{pmatrix} \mathbf{B} - x\mathbf{I} & -\mathbf{Q} \\ \mathbf{I} & \mathbf{O} - x\mathbf{I} \end{pmatrix} \right| = 0,$$

где  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{O}$  представляют собой матрицы  $N \times N$ ;  $\mathbf{I}$  и  $\mathbf{O}$  являются при этом единичной и нулевой матрицами [61, 311].

$2N$  собственных значений соответствуют волнам, проходящим в прямом и обратном направлениях по отношению к падающему пучку. Если, как и в случае рассеяния электронов с высокой энергией, мы можем принять, что обратное рассеяние пренебрежимо мало,  $N$  решений можно будет отбросить. Если взять только одно значение  $x^2 - k_h^2$ , которое соответствует волне, почти параллельной падающему пучку, и использовать малоугловое приближение, то данная задача упростится, поскольку диагональные члены сведутся к первому порядку.

Косинусы углов дифракции берутся равными единице. Так как, вообще говоря, коэффициенты Фурье потенциала кристалла  $\Phi_h$  гораздо меньше, чем ускоряющий потенциал падающего пучка,

величины *аккомодации*  $\xi^i$  будут значительно меньше  $x$ . Следовательно, пренебрегая членами второго порядка в  $\xi^i$ , мы можем написать, согласно (8.9),

$$k_h = x - \zeta_h - \xi \quad (10.3)$$

и

$$x^2 - k_h^2 = 2x\xi + 2x\zeta_h - \zeta_h^2 \equiv -x + p_h, \quad (10.4)$$

где мы положили

$$x = -2x\xi, \quad (10.5)$$

$$p_h = 2x\zeta_h - \zeta_h^2, \quad (10.6)$$

поэтому разные значения  $x$  соответствуют значениям  $\xi^i$  для разных блоховских волн, в то время как значения для  $p_h$  зависят от ошибок возбуждения для разных точек обратной решетки и одинаковы для всех блоховских волн.

Матричное уравнение (8.7) можно переписать в упрощенной линейной форме

$$\mathbf{M}\Psi = x\Psi, \quad (10.7)$$

где

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \dots p_0 \dots v_{0h} \dots v_{0g} \dots \\ \dots v_{h0} \dots p_h \dots v_{hg} \dots \\ \dots v_{g0} \dots v_{gh} \dots p_g \dots \end{pmatrix}. \quad (10.8)$$

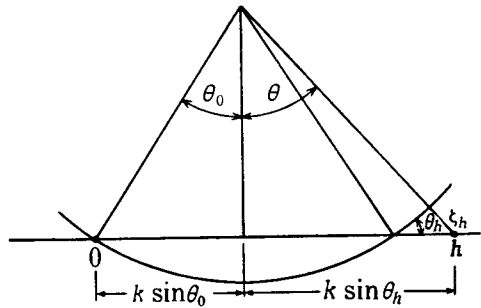
Собственные значения  $x^i$  дают величины  $\xi^i$  для разных блоховских волн. Собственные векторы  $\Psi^i$  имеют компоненты  $\Psi_0^i \dots \Psi_h^i \dots$ , которые являются амплитудами отдельных плоских волн, составляющих блоховские волны.

В отсутствие поглощения матрица  $\mathbf{M}$  эрмитова. Для центросимметричной структуры она действительная и симметричная.

### 10.2.2. Малоугловое приближение

Часто из-за малой длины волны электронов и связанного с этим плоского характера (данного участка) сферы Эвальда, важны только те отражения, которые соответствуют точкам обратной решетки, находящимся в одной плоскости, почти перпендикулярной падающему пучку. Для этих условий, как указывал Фудзимото [145], решение матричного уравнения не зависит от величины  $x$ , а зависит только от проекции  $x$  на указанную плоскость обратной решетки.

Это видно из построения на фиг. 10.1, где значения углов  $\theta_0$  и  $\theta_h$  сильно завышены. В разумном приближении мы можем написать



Фиг. 10.1. Определение величин, используемых в геометрии прямого рассеяния.

$$\zeta_h = (\kappa \sin \theta_h - \kappa \sin \theta_0) \sin \theta_h. \quad (10.9)$$

Тогда  $p_h (= 2\kappa\zeta_h - \zeta_h^2)$  можно выразить полностью через величины  $\kappa \sin \theta_h$  и  $\kappa \sin \theta_0$ , которые являются проекциями на плоскость точек  $\mathbf{h}$  обратной решетки, и величину  $\sin^2 \theta_h$ , которая пренебрежимо мала. Следовательно, матрица  $\mathbf{M}$  не зависит от величины  $\kappa$ , и если ориентации дифрагированных пучков эквивалентны, то в данном приближении их амплитуды будут одинаковыми для разных длин волн и энергий падающего пучка. Этот вывод, по-видимому, не был проверен экспериментально.

### 10.2.3. Блоховские волны и граничные условия

Мы уже видели, что в общем существует конечное число решений уравнения (10.7). Решение с номером  $i$  дает амплитуды  $\Psi_h^i$  плоских волн, которые образуют блоховскую волну с номером  $i$ . Интенсивности дифрагированных пучков для любой реальной экспериментальной ситуации определяются распределением энергии между различными блоховскими волнами, которые в свою очередь определяются граничными условиями. Таким образом, чтобы получить амплитуды каждой волны в кристалле и, следовательно, амплитуды волн, выходящих из кристалла в вакуум, мы складываем блоховские волны с весовым множителем  $\alpha_i$ , так, что амплитуда волны, соответствующей точке  $\mathbf{h}$  обратной решетки, в блоховской волне  $i$  записывается как

$$u_h^i = \alpha_i \Psi_h^i. \quad (10.10)$$

Граничные условия на входной поверхности таковы, что сумма амплитуд всех пучков равна нулю, за исключением направления падающего пучка, т. е.

$$\sum_i u_h^i = \sum_i \alpha_i \Psi_h^i = \delta_{h0}, \quad (10.11)$$

где  $\delta_0$  — дельта-функция Кронекера (она равна единице для  $h=0$  и нулю для других  $h$ ). Умножение (10.11) на  $\Psi_h^{j*}$  и суммирование по  $h$  дает

$$\sum_h \sum_i \alpha_i \Psi_h^i \Psi_h^{j*} = \sum_h \delta_{h0} \Psi_h^{j*}. \quad (10.12)$$

При условии что блоховские волны ортогональные и нормированные,  $\sum_h \Psi_h^i \Psi_h^{j*} = 0$ , если  $i \neq j$ , и  $\sum_h \Psi_h^j \Psi_h^{j*} = 1$ . Тогда (10.12) принимает вид

$$\alpha_j \sum_h \Psi_h^j \Psi_h^{j*} = \Psi_0^{j*}$$

или

$$\alpha_j = \Psi_0^{j*}, \quad (10.13)$$

$$u_h^i = \Psi_0^{i*} \Psi_h^i. \quad (10.14)$$

Таким образом, множитель для амплитуд каждой блоховской волны является величиной, комплексно-сопряженной с нулевым коэффициентом Фурье этой блоховской волны.

В случае плоскопараллельной кристаллической пластинки все волны в кристалле, соответствующие одной точке обратной решетки  $\mathbf{h}$ , на выходной поверхности будут преломляться в одном и том же направлении, образуя дифрагированную волну  $\mathbf{K}_h$  в вакууме. В кристалле амплитуда этой волны будет

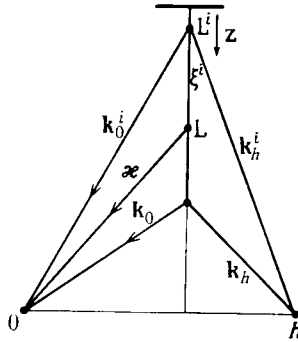
$$\Psi_h = \sum_i u_h^i \exp \{i \mathbf{k}_h^i \cdot \mathbf{r}\}. \quad (10.15)$$

Преломление на выходной поверхности изменяет длину проекции волнового вектора на нормаль к поверхности, как показано на фиг. 10.2. В малоугловом приближении разница в проекциях  $\kappa$  и  $\mathbf{K}_h$  равна  $\xi^i = x^i/2\kappa$ , а в проекциях  $\mathbf{K}_0$  и  $\kappa$  она равна  $v_0/2\kappa$ . Тогда, если нормаль к поверхности есть единичный вектор  $\mathbf{z}$  и  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{z} = z$ , мы имеем<sup>1</sup>

$$\mathbf{k}_h^i \cdot \mathbf{z} = \kappa \cdot \mathbf{z} - \xi^i, \quad (10.16)$$

$$\kappa \cdot \mathbf{z} = \mathbf{K}_h \cdot \mathbf{z} - v_0/2\kappa.$$

<sup>1</sup> Уравнения (10.16) и (10.17), так же как и фиг. 10.2, относятся к тому случаю точного выполнения условия Брэгга. — Прим. ред.



Фиг. 10.2. Связь между волновыми векторами в кристалле и обратным пространством для двухволнового случая.

Далее, поскольку  $x$ - и  $y$ -компоненты  $k_h^i$  и  $K_h$  равны, мы можем ввести в (10.15)

$$\exp\{ik_h^i \cdot \mathbf{r}\} = \exp\{iK_h \cdot \mathbf{r}\} \exp\{iv_0 z/2x\} \exp\{i\xi^i z\}. \quad (10.17)$$

Следовательно, волновая функция в вакууме для дифрагированной волны, отвечающей отражению  $h$ , такова:

$$\psi_h^v(\mathbf{r}) = \left[ \sum_i \Psi_0^{i*} \Psi_h^i \exp\left\{\frac{izx^i}{2x}\right\} \right] \exp\{iK_h \cdot \mathbf{r}\}. \quad (10.18)$$

Мы пренебрегаем экспоненциальным множителем  $\{iv_0 z/2x\}$ , так как это постоянный фазовый член для всех пучков. Интенсивность дифрагированного пучка дается квадратом модуля суммы в квадратных скобках. Для того чтобы вычислить амплитуды и интенсивности дифрагированных пучков, необходимо, следовательно, найти собственные значения  $x^i$  и собственные векторы  $\Psi^i$  для матричных уравнений (10.7) и (10.8).

Как и в гл. 8, мы можем явно ввести поглощение и иметь дело с действительными величинами  $p_h$  и  $v_{hg}$ , возникшими за счет добавления коэффициентов Фурье функции поглощения  $\mu_0$  и  $\mu_h$ , в связи с чем (10.8) примет вид

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \dots p_0 & \dots v_{0h} & \dots v_{0g} & \dots \\ \dots v_{h0} & \dots p_h & \dots v_{hg} & \dots \\ \dots v_{g0} & \dots v_{gh} & \dots p_g & \dots \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} \dots \mu_0 & \dots \mu_{0h} & \dots \mu_{0g} & \dots \\ \dots \mu_{h0} & \dots \mu_0 & \dots \mu_{hg} & \dots \\ \dots \mu_{g0} & \dots \mu_{gh} & \dots \mu_0 & \dots \end{pmatrix}. \quad (10.19)$$

Обе эти матрицы эрмитовы, но сумма их комплексна.

#### 10.2.4. Матрица рассеяния

Выразим теперь результат в несколько иной форме, форме матрицы рассеяния. Согласно (10.7), для отдельного собственного значения  $x^i$  мы имеем

$$\mathbf{M}\Psi^i = x^i\Psi^i. \quad (10.20)$$

Поскольку  $x^i$  — простое число, применение матрицы к правой части (10.20) дает

$$\mathbf{M}^2\Psi^i = (x^i)^2\Psi^i,$$

или в общем случае

$$\mathbf{M}^n\Psi^i = (x^i)^n\Psi^i. \quad (10.21)$$

Тогда для компоненты  $h$   $i$ -й блоховской волны

$$(x^i)^n \Psi_h^i = \sum_g \Psi_g^i (\mathbf{M}^n)_{hg}, \quad (10.22)$$

где  $(\mathbf{M}^n)_{hg}$  является компонентой матрицы  $\mathbf{M}^n$  в столбце  $h$  и ряду  $g$ .

Для того чтобы применить граничное условие, умножим обе части (10.22) на  $\Psi_0^{i*}$  и просуммируем по  $i$ ; при этом получим

$$\begin{aligned} \sum_i (x^i)^n \Psi_h^i \Psi_0^{i*} &= \sum_i \sum_g \Psi_g^i \Psi_0^{i*} (\mathbf{M}^n)_{hg} = \\ &= \sum_g \left( \sum_i \Psi_g^i \Psi_0^{i*} \right) (\mathbf{M}^n)_{hg} = (\mathbf{M}^n)_{h0}, \end{aligned} \quad (10.23)$$

так как граничное условие (10.11) при  $\alpha_i = \Psi_0^{i*}$  дает

$$\sum_i \Psi_0^{i*} \Psi_h^i = \delta_{h0}.$$

Разлагая в ряд экспоненту в (10.18), получаем

$$\begin{aligned} \Psi_h^v(\mathbf{r}) &= \sum_i \Psi_0^{i*} \Psi_h^i \exp\left\{\frac{izx^i}{2x}\right\} \exp\{iK_h \cdot \mathbf{r}\} = \\ &= \sum_i \Psi_0^{i*} \Psi_h^i \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{izx^i}{2x}\right)^n \exp\{iK_h \cdot \mathbf{r}\} = \\ &= \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{iz}{2x}\right)^n (\mathbf{M}^n)_{h0} \exp\{iK_i \cdot \mathbf{r}\}. \end{aligned} \quad (10.24)$$

По известному правилу мы запишем для матриц, как для обычных функций

$$\exp \{i\mathbf{M}\} = \mathbf{1} + i\mathbf{M} - \frac{1}{2!} \mathbf{M}^2 + \dots, \quad (10.25)$$

и матричные компоненты будут

$$[\exp \{i\mathbf{M}\}]_{hg} = (\mathbf{1})_{hg} + i(\mathbf{M})_{hg} - \frac{1}{2!} (\mathbf{M}^2)_{hg} + \dots \quad (10.26)$$

Следовательно, из (10.24) амплитуда волны  $\mathbf{h}$  в вакууме, выходящей из кристалла толщиной  $z$  составляет

$$\left[ \exp \left\{ \frac{iz}{2\kappa} \mathbf{M} \right\} \right]_{h0}, \quad (10.27)$$

а общее выражение имеет вид

$$\begin{pmatrix} \Psi_0 \\ \Psi_1 \\ \vdots \\ \Psi_h \\ \vdots \end{pmatrix} = \exp \left\{ \frac{iz\mathbf{M}}{2\kappa} \right\} \begin{pmatrix} \Psi_0^{(0)} \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (10.28)$$

где  $\Psi_0^{(0)}$  — амплитуда падающей волны и действие на вектор  $\Psi^{(0)}$  экспоненциальной матрицы дает вектор  $\Psi^{(1)}$ , который имеет компоненты  $\Psi_h$  амплитуд дифрагированных волн в вакууме. Таким образом, распространение волнового поля через кристалл толщиной  $z$  представляется действием матрицы рассеяния

$$\mathbf{S} = \exp \left\{ \frac{iz\mathbf{M}}{2\kappa} \right\}. \quad (10.29)$$

Стерки [365], применяя это представление к вычислению динамических интенсивностей, вычислял матрицу рассеяния сначала для тонкого слоя кристалла толщиной  $D$ . Прохождение волны через последовательные идентичные слои кристалла описывается повторным применением матрицы рассеяния, поэтому для  $n$  слоев мы можем написать

$$\Psi^{(n)} = \mathbf{S}^n \Psi^{(0)} \quad (10.30)$$

и

$$\mathbf{S}^n = \exp \left\{ \frac{iDn\mathbf{M}}{2\kappa} \right\}. \quad (10.31)$$

Для неидентичных слоев кристалла то же самое приближение справедливо, если действие на вектор волнового поля для каждого

слоя осуществляется с помощью его матрицы рассеяния. Таким же способом можно применить эту формулировку к проблемам дефектов и несовершенств или к изменениям структуры кристалла. Матрица рассеяния должна быть записана для каждого типа рассматриваемого слоя.

### 10.3. Подход Дарвина

Трактовка Дарвина [108] дифракции рентгеновских лучей при отражении от поверхности большого совершенного кристалла включала в себя установление коэффициентов прохождения и отражения для каждой атомной плоскости и затем суммирование амплитуд прошедших и дифрагированных пучков на каждой плоскости. Хови и Уилан [213] применили этот вариант теории к дифракции электронов на прохождении вначале с целью определения контраста в электронно-микроскопических изображениях дефектов. Амплитуды дифракционных пучков рассматриваются как непрерывные функции расстояния вдоль направления пучка и связаны рядом дифференциальных уравнений. По существу это теория для совершенного кристалла, для каждого его слоя, хотя в нее могут быть включены изменения в ориентации дифракционных плоскостей при переходе от одного слоя к другому.

Для простого двухволнового случая соотношение между амплитудами прошедшего и рассеянного пучков  $\Psi_0$  и  $\Psi_h$ , соответствующих направлениям падающего и дифрагированного пучков, при распространении в  $z$ -направлении дается формулами

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi_0}{dz} &= i\sigma\Phi_h\Psi_h, \\ \frac{d\Psi_h}{dz} &= i\sigma\Phi_h\Psi_0 + 2\pi i z_h \Psi_h. \end{aligned} \quad (10.32)$$

Другими словами, эти уравнения устанавливают, что изменение амплитуды прошедшего пучка с толщиной определяется рассеянием от пучка  $\mathbf{h}$  с изменением фазы на  $\pi/2$  и рассеивающей способностью, пропорциональной коэффициенту Фурье потенциала  $\Phi_h$ . Амплитуда дифрагированного пучка модифицируется благодаря рассеянию из прошедшего пучка с изменением фазы, так как волновой вектор  $\mathbf{k}_h$ , проведенный в данную точку обратной решетки, не равен вектору, проведенному в начало обратной решетки  $\mathbf{k}_0$ , но отличается от него на ошибку возбуждения  $\zeta_h$ .

Поглощение можно учесть, введя комплексные коэффициенты потенциала  $\Phi_h$ ; тогда в уравнениях (10.32) величины  $i\Phi_h$  заменятся на  $i\Phi_h - \Phi_h'$  и, следовательно, возникнет общее уменьшение обоих пучков, обязанное среднему коэффициенту поглощения, про-



порциональному  $\Phi_0'$ . Если в основной решетке одна плоскость смещена на вектор  $\mathbf{R}$ , то она будет изменять фазу дифрагированного пучка на величину, пропорциональную  $\mathbf{h} \cdot \mathbf{R}$ . Таким образом, если смещение есть функция  $z$ , а именно  $\mathbf{R}(z)$ , уравнения (10.32) с учетом поглощения примут вид

$$\frac{d\Psi_0}{dz} = -\sigma\Phi_0'\Psi_0 + \sigma(i\Phi_h - \Phi_h')\Psi_h, \quad (10.33)$$

$$\frac{d\Psi_h}{dz} = \sigma(i\Phi_h - \Phi_h')\Psi_0 + \{-\sigma\Phi_0' + 2\pi i(\zeta_h + \beta_h)\}\Psi_h,$$

где

$$\beta_h = \frac{d}{dz}(\mathbf{h} \cdot \mathbf{R}(z)). \quad (10.34)$$

Тогда изменения амплитуд  $\Psi_0$  и  $\Psi_h$ , возрастающие при углублении в кристалл, можно определить, интегрируя (10.33), т. е. находя совокупные последовательные изменения фазы и амплитуд  $\Psi_0$  и  $\Psi_h$  для бесконечно малых приращений  $z$ .

Аналогично первоначальному приближению Дарвина, этот двухволновой вариант сталкивается с трудностью, заключающейся в том, что слой бесконечно малой толщины будет давать одновременно очень большое число пучков и двухволновой случай возникнет лишь после прохождения через кристалл с толщиной, сравнимой с экстинкционным расстоянием  $2\sigma\Phi_h$  и более. Следовательно, в принципе и в случае электронов для практического рассмотрения более уместно использовать  $n$ -волновую форму (10.33), которая в матричной записи имеет вид

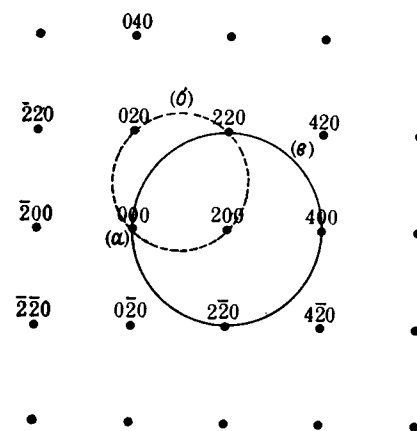
$$\frac{d}{dz}\Psi = 2\pi i(\mathbf{A} + \beta)\Psi, \quad (10.35)$$

где  $\Psi$  — вектор-столбец, элементы которого  $\Psi_h$  представляют собой амплитуды дифрагированных волн;  $\beta$  — диагональная матрица, элементы которой даны в (10.34), и  $\mathbf{A}$  — матрица с элементами

$$A_{hh} = \zeta_h + i\sigma\Phi_0'/4\pi, \quad (10.36)$$

$$A_{hg} = \sigma(\Phi_{h-g} + i\Phi_{h-g}')/4\pi.$$

Тогда, как следует из (10.35), изменение любой амплитуды зависит от всех других амплитуд; при этом сила взаимодействий зависит от коэффициентов потенциала  $\Phi_{hg}$  и ошибок возбуждения всех пучков, за исключением падающего. Амплитуды всех пучков интегрируются по кристаллу одновременно.



Фиг. 10.3. Иллюстрация взаимодействия сферы Эвальда с плоскостью отражений  $hk0$  для г. ц. к. кристалла в трех специальных случаях, где используется метод уменьшения числа пучков.

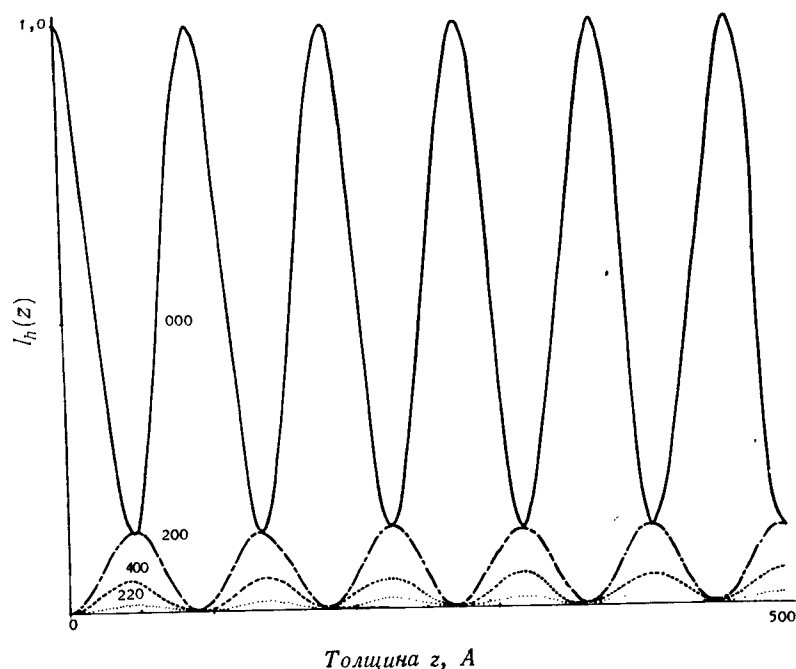
#### 10.4. Специальные случаи — уменьшение числа пучков

В общем единственный способ оценить результат динамического взаимодействия большого числа пучков в кристалле — это выполнить большое количество подробных  $n$ -волновых вычислений для разных кристаллов, имеющих набор по толщине и ориентации, и попытаться проанализировать результаты. Существуют, однако, специальные случаи, для которых результат  $n$ -волновой дифракции можно понять из сравнения с более простым аналогичным результатом для относительно малого числа пучков. Существуют случаи высокой симметрии в дифракционной картине, когда некоторые пучки из набора пучков эквивалентны в том смысле, что имеют равные ошибки возбуждения и взаимодействуют через эквивалентные значения структурного фактора  $\Phi_{hg}$ . Способ, в котором такие ряды эквивалентных пучков могут соединяться, давая для каждого ряда один характерный пучок, продемонстрировал Йеннес [158], использовавший представление с помощью интегрального уравнения; этот подход применял Фишер [137]. Другое приближение, через матричную формулировку уравнения (10.8), дал Фукухара [151].

С целью иллюстрации мы рассмотрим частный случай, когда электронный пучок почти параллелен оси куба г. ц. к. структуры. Плоскость  $hk0$  пятен обратной решетки вблизи сферы Эвальда показана на фиг. 10.3.

В случае  $a$ , когда падающий пучок точно параллелен оси  $c$ , четыре пучка  $200$ ,  $020$ ,  $\bar{2}00$  и  $0\bar{2}0$  будут точно эквивалентны, по-

сколько они имеют одинаковые ошибки возбуждения, взаимодействуют между собой через коэффициенты Фурье типа  $\Phi_{220}$  и  $\Phi_{400}$ , с нулевым пучком — через коэффициенты  $\Phi_{200}$ , с набором пучков 200 — через  $\Phi_{200}$  и  $\Phi_{420}$  и т. д. Таким образом, четыре пучка типа 200 можно скомбинировать, так чтобы образовался эквивалентный единичный пучок, для которого можно определить взаимодействия с пучком 000, характерным пучком из набора 220 и т. д. Если необходимо сделать расчет для 5-волнового случая, включающего только наборы пучков 000 и 200, он сразу же сводится к 2-волновому вычислению. Проблема в значительной степени упрощается, если рассматривать большее число пучков. Фишер [137] вычислил интенсивности для этой ориентации (без поглощения) для 49-волнового случая, включающего отражения до 660. Вследствие симметрии число рассматриваемых пучков свелось к 10. Результат вычисления, показанный на фиг. 10.4, указывает на интересную ситуацию, когда существует некоторое сходство с двухволновым решением в том, что нулевой пучок, меняясь вместе со всеми дифракционными пучками, осцилли-



Фиг. 10.4. Вычисление интенсивностей  $hk0$  отражений в виде функции толщины для падающего пучка электронов (100 кэВ), точно параллельного  $c$ -оси г. ц. к. сплава  $\text{Cu} - \text{Au}$  (разупорядоченный сплав  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ) без поглощения, (Согласно работе Фишера [137].)

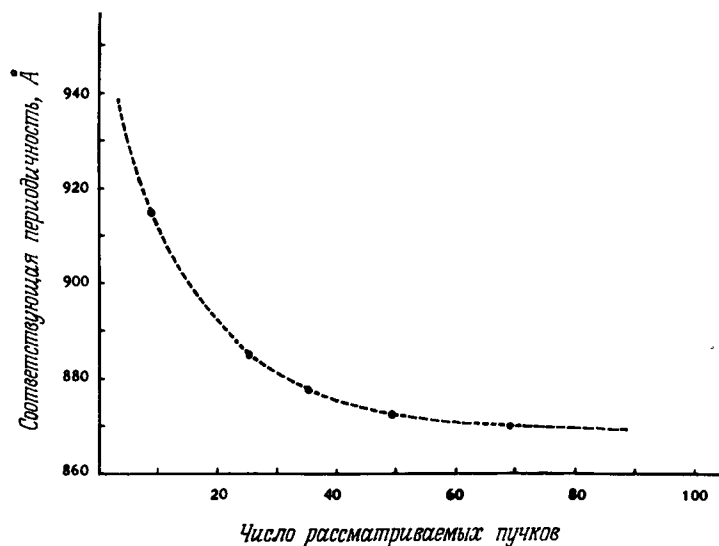
рует в противофазе с ними. На этот результат может повлиять особое обстоятельство, именно что ошибки возбуждения для отражений  $hk0$  будут пропорциональны квадрату  $d_{hk0}^{-1}$  и, следовательно, величине  $h^2 + k^2$ . Таким образом, изменения фазы, входящие, например, в (10.36) за счет ошибок возбуждения, будут кратными  $2\pi$ , когда изменение фазы отражения для 200 равно  $2\pi$ . Исследование таких специальных случаев [132] предполагает, однако, что на самом деле ситуация более сложная и что периодичность изменения интенсивностей с толщиной зависит от наличия специального соотношения между амплитудами рассеяния и ошибками возбуждения.

Второй специальный случай, отмеченный буквой  $b$  на фиг. 10.3, соответствует такому наклону падающего пучка, при котором сфера Эвальда точно проходит через точки обратной решетки 000, 200, 220 и 020. Тогда четыре соответствующих пучка будут эквивалентны в том смысле, что они имеют одинаковые ошибки возбуждения и взаимодействуют друг с другом и с последовательными концентрическими рядами пучков через одинаковые потенциалы взаимодействия. При группировке этого набора отражений эффективное число пучков снова уменьшается. В этом случае пучок 000 выделится среди остальных пучков, если будут наложены граничные условия для входной поверхности, но дальше этого упрощение задачи не идет.

Аналогично в случае  $b$  на фиг. 10.3, когда сфера Эвальда проходит через точки 000, 220, 400 и  $2\bar{2}0$ , число пучков уменьшается благодаря симметрии для случая бесконечного кристалла. Фукухара [151] дает ряд других специальных случаев, подходящих для квадратной и гексагональной симметрии дифракционной картины.

### 10.5. Вычислительные методы

Для того чтобы получить численное решение матричного уравнения (10.7), подчиняющееся граничным условиям, для диагонализации матрицы  $M$  можно использовать любую из стандартных программ, имеющихся для современных цифровых компьютеров. Среди других использовались программы, основанные на методах Якоби и QR. Когда элементы матрицы комплексны, задача при наличии поглощения сильно усложняется, если не сделаны упрощающие предположения, основанные на относительной малости мнимых компонент. Однако именно для решения полной задачи нецентросимметричного кристалла с поглощением количество вычислений не находится за пределами возможностей средней вычислительной машины, для которой задача 50 пучков, включающая диагонализацию матрицы  $50 \times 50$ , занимает несколько минут [140].



Фиг. 10.5. Изменение периодичности осцилляций интенсивности пучков для CdS ( $\langle 120 \rangle$  ориентация, 100 кэВ) как функция числа пучков, вводимых в расчет. (Согласно работе Фишера [137].)

Из диагонализированной матрицы можно получить собственные значения  $x^i$  и компоненты собственного вектора  $\Psi^i_h$ . Подставив их в (10.18), можно очень быстро вывести амплитуды дифрагированных пучков  $h$  при любом значении толщины кристалла  $z$ .

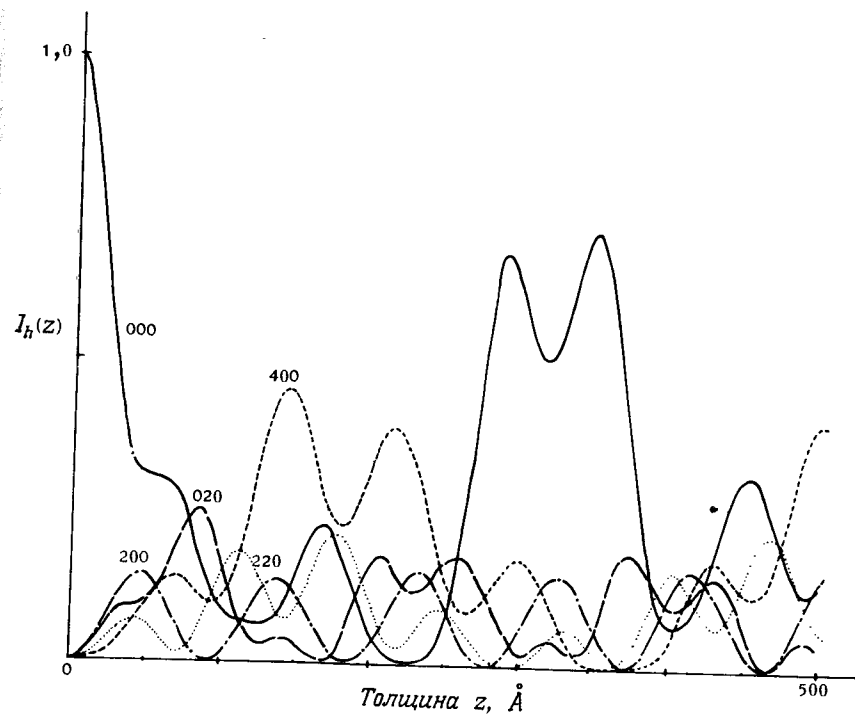
Поскольку время, которое требуется для вычисления, очень быстро растет с числом рассматриваемых дифракционных пучков, представляет интерес определение минимального числа пучков, необходимого для того, чтобы получить требуемую степень точности. Это число на практике будет широко меняться в зависимости от размера элементарной ячейки в проекции на направление пучка (т. е. от плотности точек рассматриваемой плоскости обратной решетки), от длины волны электронов и от атомных номеров присутствующих атомов.

Чтобы дать указания на этот счет, Фишер [137] провел вычисления для случая  $a$  на фиг. 10.3 с падающим пучком, точно параллельным оси  $c$  кубического гранецентрированного неупорядоченного сплава Cu — Au. Для этого материала точки обратной решетки рассматриваемой плоскости расположены относительно широко на угловом расстоянии  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  одна от другой, но средний атомный номер не очень высокий. Общие характеристики распределений интенсивностей, как показано на фиг. 10.4, были получе-

ны менее чем для 10 пучков, но на этой стадии относительные интенсивности были сильно искажены.

Периодичность осцилляций интенсивности падающего пучка, или экстинкционное расстояние, использовалась для определения точности вычисления; на фиг. 10.5 вычерчена кривая зависимости периодичности осцилляций от числа рассматриваемых пучков для CdS в ориентации  $\langle 120 \rangle$ . В случае, показанном на фиг. 10.4, периодичность уменьшается от значения порядка  $128 \text{ \AA}$  для простейшего 5-волнового случая до предельного значения около  $90 \text{ \AA}$ . При этой периодичности для получения точности в 1 или 2% необходимо взять соответственно 40 или 50 пучков.

Применительно к общему случаю эти частные случаи высокой симметрии не обязательно дают надежные указания, но результаты вычислений для других ориентаций, такие, как показанные на фиг. 10.6 (что соответствует случаю  $v$  на фиг. 10.3), свидетельствуют, что требования к точности интенсивностей достаточно хорошо определяются по кривой фиг. 10.5.



Фиг. 10.6. Интенсивности, вычисленные для отражений  $hk0$  в виде функции толщины для падающего пучка, слегка отклоненного от  $c$ -оси г. ц. к. сплава Cu — Au (представленного на фиг. 10.3 и 10.4), чтобы дать пересечение сферы Эвальда, обозначенное буквой  $v$  на фиг. 10.3.

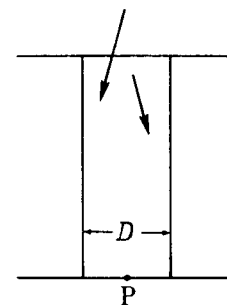
Ожидают, что при сравнимой точности число пучков будет изменяться пропорционально квадрату среднего размера элементарной ячейки и атомному номеру. Однако такие указания весьма приближены. В любом отдельном случае единственный путь убедиться, что число взятых пучков достаточное, — это увеличить число пучков на значительную величину и удостовериться, что такое увеличение не приводит к заметному отличию интенсивностей пучков, которые мы рассматриваем.

Разумеется, при выборе дифракционных пучков, которые необходимо включить в вычисления, желательно заранее знать вид ожидаемой дифракционной картины. Например, для кристалла, отклоненного от высокосимметричной ориентации лауэвская зона пятен, даваемых пересечением сферы Эвальда с соответствующей плоскостью обратной решетки, должна содержать сильные отражения, которые следует включать в расчет. В случае сложных структур важно использовать широкие сильные рефлексы, возникающие от подрешетки структуры.

Как упоминалось выше, Стерки [365] использовал метод матрицы рассеяния [см. (10.27)] для вычисления интенсивностей дифракционных пучков. Матрица рассеяния для кристаллов с малой толщиной  $H$ , возведенная в степень  $n$ , дает рассеяние от кристалла толщиной  $nH$ . При возведении матрицы в более высокие степени быстро накапливаются ошибки и требования к точности в исходной матрице для тонкого кристалла повышаются. Необходимо проявлять особую тщательность, чтобы быть уверенным в достаточности числа включенных пучков и точности вычислений для исходного расчета.

Вычисление, основанное на уравнениях Хови—Уилана, включает в себя последовательное интегрирование амплитуд при углублении в кристалл. Это можно сделать, используя либо цифровые, либо аналоговые компьютеры. Использование аналоговых компьютеров, как это описано Джонсоном [234], имеет значительные преимущества в скорости и гибкости, хотя число пучков, которые могут быть рассмотрены, ограничено количеством цепей, имеющих в наличии.

В этом типе вычислений прохождение пучков в  $z$ -направлении представлено временной переменной. Для каждого рассматриваемого пучка используется одна цепь, состоящая из двух интеграторов для расчета действительной и мнимой частей амплитуды  $\Psi_n$  элементов вектора-столбца  $\Psi$ , инверторов для получения отрицательных величин и потенциометров для представления ошибок возбуждения. Взаимодействие между пучками осуществляется соединением цепей через потенциометры, представляющие действительную и мнимую части структурных амплитуд  $\Phi_{h-g}$  и  $\Phi_{h-g}'$ . Компьютер работает так, что одна секунда реального времени может соответствовать, например, прохождению через кристалл



Фиг. 10.7. Схема, иллюстрирующая предположения колонкового приближения.

толщиной 100 Å. Изменения интенсивности пучка наблюдают на экране осциллографа.

Чтобы учесть нарушения в кристалле за счет смещений атомных плоскостей на векторы  $\mathbf{R}(z)$ , фазовый множитель в уравнении (10.35) можно ввести с помощью подходящих функциональных генераторов. Таким способом можно воспроизвести многие случаи, представляющие интерес для электронной микроскопии дефектов. Скорость, с которой можно выполнить и вывести на печать вычисления достаточной точности, говорит о том, что аналоговый метод может оказаться очень полезным в более точных расчетах на цифровых вычислительных машинах.

## 10.6. Колонковое приближение

Использование таких уравнений, как (10.35), для расчета электронно-микроскопического изображения или дифракционных картин дефектов в кристаллах основано на *колонковом приближении*. Его можно представить схематически, как на фиг. 10.7. Амплитуды волн, направленных внутрь кристалла вдоль линии распространения энергии и выходящих из кристалла в точке P, как предполагается, зависят только от структуры колонки диаметром  $D$  с центром в точке P. Тогда, если содержимое колонки можно аппроксимировать функцией, зависящей только от координаты  $z$ , интенсивность в точке P будет такой же, как и для кристалла, бесконечного в поперечном измерении, со структурой, имеющей такую же зависимость от  $z$ , для которого интенсивность можно вычислить с помощью уравнений типа (10.35). При этом должно выполняться требование, что структура кристалла не должна существенно меняться в поперечном направлении (относительно колонки). В результате распределение интенсивности на выходной поверхности, которое наблюдается в электронном микроскопе, даст изображе-

ние изменений условий дифракции с разрешением, приблизительно равно диаметру колонки.

Минимальный диаметр колонки можно оценивать рядом способов, которые дают сравнимые результаты. Например, в почти двухволновом случае энергия передается из падающего в дифрагированный луч и обратно на расстояниях  $\xi_n/2$ . Таким образом, поперечное смещение пучка до того, как меняется его направление, примерно равно  $\xi_n \theta_n$ . Для  $\xi_n = 200 \text{ \AA}$  и  $\theta_n = 10^{-2}$  это произведение равно  $2 \text{ \AA}$ , но мы должны взять величину в 2 или 3 раза большую, чтобы получить половину ширины колонки, равную  $5 \text{ \AA}$ .

В противоположность этому, если существует только слабое рассеяние, основной вклад в ширину колонки дает расхождение электронного пучка за счет дифракции Френеля. В качестве меры этого расхождения можно использовать условие

$$\exp \left\{ \frac{ikx^2}{2R} \right\} = \exp \{i\pi\},$$

или

$$x = (R\lambda)^{1/2}.$$

Так, для  $\lambda = 0,04 \text{ \AA}$  и толщины кристалла в  $500 \text{ \AA}$  мы можем сказать, что расхождение пучка вследствие дифракции Френеля составит  $x \approx 4,5 \text{ \AA}$ .

Более полные и согласующиеся с экспериментом обсуждения эффективной ширины колонки, сделанные Джауффри и Топеном [236] и Хови и Базинским [216], дают результаты того же самого порядка величины. Следовательно, для электронной микроскопии с разрешением не лучше  $10 \text{ \AA}$  и для нарушений кристаллической решетки, которые не имеют сильных изменений в пределах расстояний  $10 \text{ \AA}$ , колонковое приближение не должно приводить к серьезной ошибке. Экспериментальные наблюдения при этих условиях носят почти всецело грубый неколичественный характер и в пределах этих ограничений, по-видимому, дают разумное согласие с вычислениями в колонковом приближении.

Далее, колонковое приближение применяется к интенсивностям рассеяния от кристаллов, для которых поперечное изменение есть скорее изменение толщины, а не нарушение структуры. Это приближение является основой для нашего упрощенного обсуждения происхождения полос равной толщины на электронных микрофотографиях в гл. 9.

<sup>1</sup> Из-за практического совпадения численных оценок в обоих случаях различить указанные физические модели невозможно. — Прим. ред.

## ЗАДАЧИ

1. Показать, что дифференциальные уравнения (10.32) согласуются с двухволновой формой уравнений Бете (8.10) без поглощения и решениями для плоскопараллельного кристалла (8.25) и (8.26). Аналогично показать, что  $n$ -волновая форма (10.33) согласуется с дисперсионным уравнением (8.7).

2. Записать вид матрицы рассеяния (10.29) применительно к очень тонкому кристаллу в первом приближении. Как (10.29) тогда связано с кинематическим приближением и с приближением фазовой решетки? См. [365].

## Метод „физической оптики“

### 11.1 Распространение электронов в кристаллах

#### 11.1.1. Прохождение через тонкие слои

В гл. 3 мы рассматривали прохождение падающей волны через двумерные фазовые и амплитудные объекты и распространение ее между такими объектами, используя представление дифракции Френеля. Действие двумерного объекта на падающую волну было описано умножением на функцию прохождения  $q_n(x, y)$  и прохождение через пространство — сверткой с функцией распространения  $p_n(x, y)$ . Применение к рассмотрению трехмерных объектов дано в уравнении (3.31) для реального пространства и в уравнении (3.32) для обратного пространства.

Приемлемость этого подхода к рассмотрению рассеяния электронов в кристаллах была подтверждена массой данных, свидетельствующих о том, что для очень тонких монокристаллов могут возникать одновременно сотни дифракционных пучков и дифракционные условия более близки к условиям для двумерной фазовой решетки, чем к условиям для неограниченной периодической структуры, являющейся отправной точкой теории Бете.

В своей формулировке  $n$ -волновой дифракционной теории Каули и Муди [71] описывают прохождение электронов через образец как прохождение через ряд  $N$  двумерных фазовых и амплитудных объектов, разделенных расстояниями  $\Delta z$ . Считают, что полное изменение фазы и амплитуды электронной волны в слое образца толщиной  $\Delta z$  происходит в одной плоскости. Распространение волны от одной такой плоскости к следующей представляют как дифракцию Френеля в вакууме. Было показано [310], что в предельном случае, когда толщина слоя  $\Delta z$  стремится к нулю и число слоев  $N$  стремится к бесконечности, так что  $N\Delta z = H$ , где  $H$  — толщина образца, эта форма описания становится строгим представлением процесса рассеяния, полностью согласующимся с более общепринятыми квантовомеханическими описаниями.

Изменение фазы электронной волны, прошедшей через тонкий слой, зависит от значения показателя преломления

$$n = \left\{ 1 + \frac{\varphi(\mathbf{r})}{E_0} \left( 1 + \frac{eE_0}{2m_0c^2} \right) \right\}^{1/2} \approx 1 + \frac{\varphi(\mathbf{r})}{2E_0}, \quad (11.1)$$

так что отличие фазы по отношению к волне в вакууме для слоя толщиной  $\Delta z$  при  $z = z_n$  равно

$$\left[ \left( 1 + \frac{\varphi}{2E} \right) - i \right] \Delta z \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{\lambda E} \Delta z \varphi(x, y, z_n). \quad (11.2)$$

Мы приняли отношение  $\pi/\lambda E$  равным постоянной взаимодействия  $\sigma$ , которая меняется с напряжением согласно формуле (10.2). Можно также ввести функцию поглощения  $\mu(\mathbf{r})$ , зависящую от условий рассматриваемого эксперимента.

Тогда функцию прохождения для плоскости  $z = z_n$ , представляющей слой, можно записать как

$$q_n(x, y, z_n) = \exp \{ -i\sigma\varphi(x, y, z_n)\Delta z - \mu(x, y, z_n)\Delta z \}. \quad (11.3)$$

То, что в члене, содержащем потенциал, стоит отрицательный знак, согласуется с использованием для плоской волны формулы  $\exp \{ i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \}$ . Каули и Муди [71] использовали другой знак и, таким образом, невольно получили теорию дифракции позитронов.

В пределе, когда толщина слоя стремится к нулю, можно записать

$$q_n(x, y, z_n) = 1 - i\sigma\varphi(x, y, z_n)\Delta z - \mu(x, y, z_n)\Delta z; \quad (11.4)$$

применив преобразование Фурье в двух измерениях, получим

$$Q_n(u, v) = \delta(u, v) - i\sigma\Phi_n(u, v)\Delta z - M_n(u, v)\Delta z, \quad (11.5)$$

где

$$\Phi_n(u, v) = \int \Phi(\mathbf{u}) \exp \{ -2\pi i \omega z_n \} d\omega, \quad (11.6)$$

и

$$M_n(u, v) = \int M(\mathbf{u}) \exp \{ -2\pi i \omega z_n \} d\omega, \quad (11.7)$$

где  $\Phi(\mathbf{u})$  и  $M(\mathbf{u})$  — фурье-преобразования  $\varphi(\mathbf{r})$  и  $\mu(\mathbf{r})$  соответственно. Для удобства можно использовать «кинематическую» структурную амплитуду

$$F(\mathbf{u}) = \sigma\Phi(\mathbf{u}) - iM(\mathbf{u}), \quad (11.8)$$

так что

$$Q_n(u, v) = \delta(u, v) - iF_n(u, v)\Delta z. \quad (11.9)$$

Дифракция Френеля волны при прохождении расстояния  $\Delta z$  дается сверткой с функцией распространения, которая в малоугловом приближении равна

$$p(x, y) = \frac{i}{R\lambda} \exp \{ -ik(x^2 + y^2)/2\Delta z \}. \quad (11.10)$$

или в обратном пространстве —

$$P(u, v) = \exp \{ \pi i \lambda \Delta z (u^2 + v^2) \}. \quad (11.11)$$

### 11.1.2. Трехмерные объекты

Прохождение через трехмерный объект в предельном случае при  $N$ , стремящемся к бесконечности, дается уравнением (3.31), записанным только в одном измерении:

$$\psi(x) = q_N(x) \left[ \dots \left[ q_2(x) \left[ q_1(x) \left[ q_0(x) * p_0(x) \right] * \right. \right. \right. \\ \left. \left. * p_1(x) \right] * p_2(x) \right] * \dots \right] * p_N(x), \quad (11.12)$$

где  $q_N(x)$ , умноженное на  $N$ -скобку, представляет волну, покидающую объект, и эта волна распространяется к плоскости наблюдения, что описывается с помощью свертки с  $p_N(x)$ . Если излучение, падающее на первый слой объекта, который имеет функцию прохождения  $q_1(x)$ , — плоская волна, падающая под углом  $\alpha$  к нормали к плоскости слоев, свертка  $q_0 * p_0$  заменяется на

$$\exp \{ 2\pi i (\sin \alpha) x / \lambda \}, \quad (11.13)$$

которое умножается на  $q_1(x)$ .

Часто бывает удобно, в особенности при дифракции на кристаллах, работать с выражением в обратном пространстве, которое дается в одном измерении уравнением (3.32), взятым в предельном случае, а именно

$$\Psi(u) = \left[ Q_N(u) * \dots \left[ Q_2(u) * \left[ Q_1(u) * Q_0(u) P_0(u) \right] * \right. \right. \\ \left. \left. * P_1(u) \right] P_2(u) \dots \right] P_N(u). \quad (11.14)$$

Для плоской падающей волны  $Q_0(u)P_0(u)$  заменяется на  $\delta \{ u + (\sin \alpha) / \lambda \} \equiv \delta(u - u_0)$ .

Обе формулы (11.12) и (11.14) пригодны для нахождения волновой функции около или вблизи выходной поверхности объекта и поэтому полезны для нахождения распределений амплитуд и интенсивности в идеальных электронно-микроскопических изображениях. Для этой цели дифракционные амплитуды из (11.14) получаются путем преобразования Фурье.

Амплитуды дифракционных пучков от объекта даются непосредственно формулой (11.14) с конечным фазовым множителем  $P_N(u)$ , которым обычно пренебрегают; их можно также получить с помощью преобразования Фурье  $\psi(x)$  из (11.12). Другие формы этих

выражений, включающие некоторые функции на прохождение в реальном пространстве и некоторые — в обратном пространстве, в специальных случаях можно записать с помощью соотношений (3.33) — (3.37) (см. [76]).

### 11.1.3. Дифракция в кристалле

При дифракции в кристалле функции прохождения через слои  $q_n(x, y)$  будут периодическими, и можно записать

$$q_n(x, y) = \sum_h \sum_k Q_n(h, k) \exp \left\{ -2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} \right) \right\} \quad (11.15)$$

или

$$Q_n(u, v) = \sum_h \sum_k Q_n(h, k) \delta \left( u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b} \right). \quad (11.16)$$

Из (11.5) и (11.9) мы видим, что в выражении для  $Q(u, v)$  в начале координат будет доминировать дельта-функция, а также для всех  $h, k$  (включая  $h, k=0$ )

$$Q_n(h, k) = -i\Delta z \cdot F_n(h, k), \quad (11.17)$$

и

$$F_n(h, k) = \sigma \Phi_n(h, k) - iM_n(h, k), \quad (11.18)$$

где

$$\Phi_n(h, k) = \sum_l \Phi_{hkl} \exp \left\{ -2\pi i l \frac{z_n}{c} \right\}, \quad (11.19)$$

$$M_n(h, k) = \sum_l M_{hkl} \exp \left\{ -2\pi i l \frac{z_n}{c} \right\}. \quad (11.20)$$

Измеряя  $z$  от входной поверхности кристалла, мы имеем

$$z_n = (n-1) \Delta z, \quad H = (N-1) \Delta z. \quad (11.21)$$

Если теперь мы вернемся к более удобной одномерной форме (11.14), скобка 1 для падающей плоской волны станет равной  $Q_1(u - u_0)$ . Скобка 2 примет вид

$$\left[ \dots \right]_2 = (-i\Delta z)^2 [F_2(u) * F_1(u - u_0) \exp \{ \pi i \lambda \Delta z \cdot u^2 \}] = \\ = (-i\Delta z)^2 \sum_{h_1} \sum_{h_2} F_1(h_1) F_2(h_2) \exp \left\{ \pi i \lambda \Delta z \left( u - \frac{h_2}{a} \right)^2 \right\} \times \\ \times \delta \left( u - u_0 - \frac{h_1 + h_2}{a} \right). \quad (11.22)$$

Здесь для удобства мы включили в суммирование по  $h$  член с  $h=0$  с весом  $i/\Delta z$ , поэтому после умножения на  $(-i\Delta z)$  он будет иметь вес, равный единице. Как следует из (11.22), для пучка, дифрагированного дважды и соответствующего точке обратной решетки  $h = h_1 + h_2$ , фазовый множитель зависит от квадрата  $\{u - (h_2/a)\}$ , т. е. от квадрата выражения

$$u_0 + \frac{h_1 + h_2}{a} - \frac{h_2}{a} = \left(u_0 + \frac{h_1}{a}\right).$$

Поэтому он не зависит от индексов дифракции таким же образом, как суммарное изменение  $u$ , которое дается  $\delta$ -функцией. Для более общего случая многих слоев это обстоятельство является источником большинства осложнений в  $n$ -волновой динамической теории.

Аналогично

$$\begin{aligned} [\dots]_3^3 &= (-i\Delta z)^3 \exp\{\pi i \lambda z_2 u^2\} \times \\ &\times \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} F_1(h_1) F_2(h_2) F_3(h_3) \delta\left(u - u_0 - \frac{h_1 + h_2 + h_3}{a}\right) \times \\ &\times \exp\left\{\pi i \lambda \Delta z \left[\left(u_0 + \frac{h_1}{a}\right)^2 + \left(u_0 + \frac{h_1 + h_2}{a}\right)^2\right]\right\}. \quad (11.23) \end{aligned}$$

Переходя к случаю  $N$  слоев и пользуясь (11.21), мы можем записать конечную амплитуду как

$$\begin{aligned} \Psi(u) &= (-i\Delta z)^N \exp\{\pi i \lambda H u^2\} \times \\ &\times \sum_{h_1} \sum_{h_2} \dots \sum_{h_N} F_1(h_1) F_2(h_2) \dots F_N(h_N) \times \\ &\times \delta\left(u - \frac{h_1 + h_2 + \dots + h_N}{a} - u_0\right) \times \\ &\times \exp\left\{2\pi i \lambda \sum_{n=1}^N z_n \left[-\frac{u_0 h_n}{a} + \frac{h_n^2}{a^2} + \sum_{m=n+1}^N \frac{h_n h_m}{2a^2}\right]\right\}. \quad (11.24) \end{aligned}$$

Дельта-функция задает направление дифрагированного пучка  $h$ , где  $h = \sum_{n=1}^N h_n$ . Наша задача — найти амплитуду пучка  $h$  для всех процессов рассеяния, т. е. для всех комбинаций  $h_1, h_2, \dots, h_N$ , которые приводят к  $h$ .

Все структурные амплитуды  $F_n(h_n)$  или в более общем случае  $F_n(h_n, k_n)$  можно выразить с помощью одного ряда структурных

амплитуд  $F(h, k, l)$  для кристалла, воспользовавшись при этом уравнениями (11.18) — (11.20), которые дают

$$F_n(h, k) = \sum_l F(h, k, l) \exp\left\{2\pi i \frac{l z_n}{c}\right\}. \quad (11.25)$$

Следовательно, каждое суммирование в (11.24) заменяется суммированием по  $h_n, k_n$  и  $l_n$  и экспоненты в (11.25) складываются, образуя экспоненты в (11.24).

#### 11.1.4. Общее выражение в функции от ошибок возбуждения

Для того чтобы упростить результат, введем величину

$$\begin{aligned} \zeta_n &= -\frac{\lambda}{2} \left\{ \left(\frac{h^{(n)}}{a}\right)^2 + \left(\frac{k^{(n)}}{b}\right)^2 \right\} - \frac{l^{(n)}}{c} + \\ &+ \frac{\lambda}{2} \left( \frac{u_0 h^{(n)}}{a} + \frac{v_0 k^{(n)}}{b} \right). \quad (11.26) \end{aligned}$$

В малоугловом приближении это есть ошибка возбуждения для точки обратной решетки с координатами

$$h^{(n)} = \sum_{r=1}^n h_r, \quad k^{(n)} = \sum_{r=1}^n k_r, \quad l^{(n)} = \sum_{r=1}^n l_r,$$

поскольку сфера Эвальда аппроксимируется параболоидом

$$\omega = -\frac{1}{2} \lambda (u^2 + v^2) + \frac{1}{2} \lambda (u_0 u + v_0 v). \quad (11.27)$$

Знак  $\zeta_n$  выбран так, чтобы удовлетворить условию, согласно которому ошибка возбуждения должна быть положительной для точек обратной решетки внутри сферы Эвальда, когда падающий пучок направлен в сторону положительных  $z$ . Интересно отметить, что кривизна сферы Эвальда, содержащаяся в выражении (11.26) для ошибки возбуждения, выводится непосредственно из формулы для функции распространения и поэтому представляет аналог обратного пространства для дифракции Френеля.

С подстановкой (11.26) общая двумерная формула (11.24) переходит в

$$\begin{aligned} \Psi(h, k) &= (-i\Delta z)^N \exp\{\pi i \lambda H (u^2 + v^2)\} \times \\ &\times \sum_{h_1} \sum_{k_1} \sum_{l_1} \sum_{h_2} \sum_{k_2} \sum_{l_2} \dots \sum_{h_{N-1}} \sum_{k_{N-1}} \sum_{l_{N-1}} \sum_l F(h_1, k_1, l_1) \times \end{aligned}$$



$$\times F(h_2, k_2, l_2) \dots F\left(h - \sum_{n=1}^{N-1} h_n, k - \sum_{n=1}^{N-1} k_n, l - \sum_{n=1}^{N-1} l_n\right) \times \\ \times \exp\left\{-2\pi i\left(Hz - \Delta z \sum_{n=1}^{N-1} \zeta_n\right)\right\}, \quad (11.28)$$

где  $\zeta$  — ошибка возбуждения для отражения  $h, k, l$  при  $h = \sum_{n=1}^{N-1} h_n$  и т. д. Заметим, что когда структурные амплитуды  $F(h_n, k_n, l_n)$  относятся только к  $n$ -му процессу рассеяния, ошибки возбуждения  $\zeta_n$  являются интегральными и определяются историей рассеяния на слоях от 1 до  $n$ . Это сильно затрудняет последующее упрощение (11.28).

## 11.2. Ряды многократного рассеяния

### 11.2.1. Рассеяние нулевого порядка

Если мы теперь возьмем предельный случай, когда  $N \rightarrow \infty$  и  $\Delta z \rightarrow 0$ , то число сумм в (11.28) становится бесконечным. В дальнейшем изложении мы должны систематизировать выбор членов рядов. Один из методов выбора вытекает из того, что для каждого ряда этих сумм по  $h_n, k_n, l_n$  нулевой член гораздо больше остальных, поскольку, согласно (11.17) и (11.18),

$$(-i\Delta z)F(0, 0, 0) = 1 - i\sigma\Delta z\Phi(0, 0, 0) - \Delta zM(0, 0, 0), \quad (11.29) \\ (-i\Delta z)F(h, k, l) = -i\sigma\Delta z\Phi(h, k, l) - \Delta zM(h, k, l).$$

Следовательно, наибольший вклад в (11.28) будут давать члены с индексами  $h, k, l=0$ , взятыми из каждого ряда суммирования. Для получения следующего по величине члена следует взять нулевые члены из всех сумм, за исключением одной. Эти вклады дадут однократно рассеянное излучение. Беря последовательно два, три и более слоев, дающих ненулевые отражения, мы получим члены, представляющие дважды, трижды и многократно рассеянные пучки, и получим, таким образом, эквивалент рядов Борна. Член нулевого порядка в этих рядах следующий:

$$\Psi_0(h, k) = \lim_{N \rightarrow \infty} \{(-i\Delta z)^N F^N(0, 0, 0)\} = \\ = \lim_{N \rightarrow \infty} [1 - i\sigma\Delta z\Phi(0, 0, 0) - \Delta zM(0, 0, 0)]^N = \\ = \exp\{-i\sigma H\Phi(0, 0, 0) - HM(0, 0, 0)\}. \quad (11.30)$$

Он отвечает прохождению падающего пучка с изменением фазы, обусловленным действием среднего внутреннего потенциала и ослаблением за счет включения среднего коэффициента поглощения.

### 11.2.2. Однократное рассеяние: кинематическое приближение

Член первого порядка учитывает только однократное рассеяние. Допустим, что падающий пучок проходит без рассеяния через все слои до  $m$ -го. Тогда при подстановке всех  $h_n, k_n, l_n=0$  число сумм в (11.28) уменьшится, останутся суммы с  $h_m, k_m, l_m = h, k, l$ . Учтем также, что согласно (11.26),

$$\zeta_n = \begin{cases} 0 & \text{для } n < m, \\ \zeta & \text{для } n \geq m. \end{cases} \quad (11.31)$$

Суммируя затем по всем значениям  $m$  в (11.28), получаем

$$\Psi_1(h, k) = (-i\Delta z)F^{N-1}(0, 0, 0) \sum_m \sum_l F(h, k, l) \exp\{-2\pi i z_m \zeta\}. \quad (11.32)$$

В пределе, когда  $N \rightarrow \infty$ , суммирование по  $m$  заменяется интегрированием по  $z$  от 0 до  $H$ ; при этом получим

$$\Psi_1(h, k) = \exp\{-i\sigma H\Phi(0, 0, 0) - HM(0, 0, 0)\} \times \\ \times (-i) \sum_l F(h, k, l) \exp\{-\pi i H \zeta_l\} [(\sin \pi H \zeta_l) / \pi \zeta_l]. \quad (11.33)$$

В предположении, что ошибка возбуждения велика для всех  $l=0$  и что  $\Phi(h, k, 0)$  и  $M(h, k, 0)$  являются действительными, интенсивность однократно рассеянного дифракционного пучка равна

$$|\Psi_1(h, k)|^2 = \exp\{-2HM(0, 0, 0)\} [\sigma^2 \Phi^2(h, k, 0) + \\ + M^2(h, k, 0)] \frac{\sin^2(\pi H \zeta)}{(\pi \zeta)^2}, \quad (11.34)$$

а это есть точное выражение для кинематического рассеяния от плоскопараллельной кристаллической пластинки толщиной  $H$ .

### 11.2.3. Многократное рассеяние

Почти таким же способом можно найти вклад в амплитуду, когда рассеяние не обязательно для центрального пучка может произойти на двух, трех и большем числе слоев. Например, член трехкратного рассеяния находится в предположении, что все  $h_n,$

$k_n, l_n = 0$ , кроме  $h_m, k_m, l_m = h_1, k_1, l_1$ ;  $h_p, k_p, l_p = h_2, k_2, l_2$  и  $h_r, k_r, l_r = h - h_1 - h_2, k - k_1 - k_2, l - l_1 - l_2$ . Тогда

$$\zeta_n = \begin{cases} 0 & \text{для } 0 < n < m, \\ \zeta_1 & \text{для } m \leq n < p, \\ \zeta_2 & \text{для } p \leq n < r, \\ \zeta & \text{для } r \leq n \leq N. \end{cases} \quad (11.35)$$

Член в последней экспоненте в (11.28) примет форму

$$H\zeta - \Delta z \sum_{n=1}^{N-1} \zeta_n = z_1 \zeta_1 + z_2 (\zeta_2 - \zeta_1) + z_3 (\zeta - \zeta_2). \quad (11.36)$$

В предельном случае выражение для амплитуды интегрируется по  $z_3$  от  $z_2$  до  $H$ , по  $z_2$  от  $z_1$  до  $H$  и по  $z_1$  от 0 до  $H$ , что после некоторой перестановки членов дает

$$\begin{aligned} \Psi_3(h, k) &= \exp\{-i\sigma H \Phi(0, 0, 0) - HM(0, 0, 0)\} \times \\ &\times \sum_{h_1} \sum_{k_1} \sum_{l_1} \sum_{h_2} \sum_{k_2} \sum_{l_2} \sum_l F(h_1, k_1, l_1) F(h_2, k_2, l_2) \times \\ &\times F(h - h_1 - h_2, k - k_1 - k_2, l - l_1 - l_2) \frac{\exp\{-2\pi i \zeta H\}}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \left\{ \frac{\exp\{2\pi i \zeta_1 H\} - 1}{\zeta_1 (\zeta_1 - \zeta_2) (\zeta_1 - \zeta)} + \frac{\exp\{2\pi i \zeta_2 H\} - 1}{\zeta_2 (\zeta_2 - \zeta_1) (\zeta_2 - \zeta)} + \frac{\exp\{2\pi i \zeta H\} - 1}{\zeta (\zeta - \zeta_1) (\zeta - \zeta_2)} \right\}. \end{aligned} \quad (11.37)$$

Обобщая результат для  $n$ -кратного рассеяния, получаем

$$\begin{aligned} \Psi_n(h, k) &= \exp\{-i\sigma H \Phi(0, 0, 0) - HM(0, 0, 0)\} \times \\ &\times \sum_l \sum_{h_1} \sum_{k_1} \sum_{l_1} \dots \sum_{h_{n-1}} \sum_{k_{n-1}} \sum_{l_{n-1}} F(h_1, k_1, l_1) F(h_2, k_2, l_2) \dots \\ &\dots F\left(h - \sum_{r=1}^{n-1} h_r, k - \sum_{r=1}^{n-1} k_r, l - \sum_{r=1}^{n-1} l_r\right) \frac{\exp\{-2\pi i \zeta H\}}{(2\pi)^n} \times \\ &\times \left[ \frac{\exp\{2\pi i \zeta_1 H\} - 1}{\zeta_1 (\zeta_1 - \zeta_2) \dots (\zeta_1 - \zeta_{n-1}) (\zeta_1 - \zeta)} + \right. \\ &+ \sum_{m=2}^{n-1} \frac{\exp\{2\pi i \zeta_m H\} - 1}{\zeta_m (\zeta_m - \zeta_1) \dots (\zeta_m - \zeta_{m-1}) (\zeta_m - \zeta_{m+1}) \dots (\zeta_m - \zeta)} + \\ &\left. + \frac{\exp\{2\pi i \zeta H\} - 1}{\zeta (\zeta - \zeta_1) (\zeta - \zeta_2) \dots (\zeta - \zeta_{n-1})} \right]. \end{aligned} \quad (11.38)$$

Для результирующей амплитуды дифрагированного пучка  $h, k$  получим

$$\Psi(h, k) = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n(h, k), \quad (11.39)$$

что является выражением типа рядов Борна для однократного, двукратного и многократного рассеяния на плоскостях в кристалле. Используя другие методы, Фудзимото [145] и Фудзивара [149] получили тот же результат, но в несколько более общей форме, в которой  $z$ -компоненты волновых векторов для отдельных отражений включены в знаменатели, чтобы учесть небольшие отличия в направлении соответствующих волн.

Как и в случае более общепринятых рядов Борна, для рассеяния на элементарных объемах сходимость этого метода медленная, когда рассеивающая способность или толщина кристалла слишком велики, чтобы можно было использовать кинематическое приближение однократного рассеяния. Поэтому мы ищем другие формы, более подходящие для ситуаций, в которых кинематическое приближение неприемлемо.

### 11.3. Общее решение с двойным суммированием

#### 11.3.1. Общее решение в виде рядов

Муди [83] показал, что выражение (11.39) можно переписать в виде

$$\Psi(h) = \sum_{n=1}^{\infty} E_n(h) Z_n(h), \quad (11.40)$$

где через  $h$  обозначены пары индексов  $h, k$ . Оператор  $E_n(h)$  представляет все операции суммирования по индексам и умножения на величины  $F$  в выражении (11.38). Он действует на функции  $Z_n(h)$ , которые являются чисто геометрическими, т.е. зависят от длины волны, размеров элементарной ячейки и размеров кристалла, но не зависят от амплитуд рассеяния. Разложение экспонент в (11.38) в ряд и группировка членов дают

$$Z_n(h) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-2\pi i H)^{n+r}}{(n+r)!} h_r(\zeta, \zeta_1, \zeta_2 \dots \zeta_{n-1}), \quad (11.41)$$

где функции  $h_r(\dots)$  являются полными однородными симметричными полиномами степени  $r$ , т.е.

$$h_1(\zeta, \zeta_1, \zeta_2 \dots \zeta_{n-1}) = \zeta + \zeta_1 + \zeta_2 + \dots + \zeta_{n-1}, \quad (11.42)$$

$$h_2(\zeta, \zeta_1, \zeta_2 \dots \zeta_{n-1}) = \zeta^2 + \zeta_1^2 + \zeta_2^2 + \dots + \zeta\zeta_1 + \zeta\zeta_2 + \dots \\ \dots + \zeta_1\zeta_2 + \dots$$

Каждый полином только один раз содержит каждую возможную при заданном показателе степени комбинацию переменных независимо от их порядка. Ошибки возбуждения  $\zeta_m$  в этих выражениях определяются так же, как в (11.26), и, следовательно, зависят от всех индексов для всех процессов рассеяния вплоть до  $n = m$ .

Тогда в подробной записи (11.41) имеет вид

$$Z_1(h) = (-2\pi i H) + \frac{(-2\pi i H)^2}{2!} \zeta + \frac{(-2\pi i H)^3}{3!} \zeta^2 + \dots, \\ Z_2(h) = \frac{(-2\pi i H)^2}{2!} + \frac{(-2\pi i H)^3}{3!} (\zeta + \zeta_1) + \\ + \frac{(-2\pi i H)^4}{4!} (\zeta^2 + \zeta_1^2 + \zeta\zeta_1) + \dots, \quad (11.43) \\ Z_3(h) = \frac{(-2\pi i H)^3}{3!} + \frac{(-2\pi i H)^4}{4!} (\zeta + \zeta_1 + \zeta_2) + \\ + \frac{(-2\pi i H)^5}{5!} (\zeta^2 + \zeta_1^2 + \zeta_2^2 + \zeta\zeta_1 + \zeta\zeta_2 + \zeta_1\zeta_2) + \text{и т. д.}$$

Добавляя далее соответствующие операторы  $E_n(h)$ , получаем некий двумерный набор членов, в котором строки отвечают увеличению  $n$ , а столбцы — увеличению  $r$ . Этот двумерный набор можно затем просуммировать рядом способов. Например, мы можем суммировать строки. Для первой строки это дает

$$\Psi_1(h) = \sum_r F(h, k, l) \left[ \sum_r \frac{(-2\pi i H^r)^r}{r!} - 1 \right] \frac{1}{\pi^r} = \\ = (-i) \sum_l F(h, k, l) \exp\{-\pi i H \zeta\} \left( \frac{\sin \pi H \zeta}{\pi \zeta} \right),$$

что идентично выражению (11.33), если забыть о нулевом члене. Аналогично суммирование каждой горизонтальной строки дает ряды многократного рассеяния  $\Psi_n(h)$ , с которых мы начинали.

Фудзимото [145] вывел разложение в ряд по возрастающим степеням толщины кристалла  $H$ . Его можно воспроизвести, проведя суммирование членов (11.43), лежащих на диагоналях.

### 11.3.2. Приближение фазовой решетки

Если в (11.43) с соответствующими  $E$ -операторами взять члены из столбцов, то получатся ряды для разных значений  $r$ . Для первого столбца

$$T_1(h) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-2\pi i H)^n}{(2\pi)^n n!} \times \\ \times \sum_{h_1} \sum_{k_1} \sum_{l_1} \sum_{h_2} \sum_{k_2} \sum_{l_2} \dots \sum_{h_{n-1}} \sum_{k_{n-1}} \sum_{l_{n-1}} F(h_1, k_1, l_1) F(h_2, k_2, l_2) \dots \\ \dots F\left(h - \sum_{p=1}^{n-1} h_p, k - \sum_{p=1}^{n-1} k_p, l - \sum_{p=1}^{n-1} l_p\right). \quad (11.44)$$

Многократная сумма представляет амплитуду  $(h, k)$ -члена с  $(n-1)$ -кратной самосверткой

$$F(u) = \sum_h \sum_k \sum_l F(h, k, l) \delta\left(u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}, w - \frac{l}{c}\right).$$

Следовательно, набор амплитуд дифракционных пучков  $T_1(h, k, 0)$ , представленный функцией

$$T_1(u, v) = \sum_h \sum_k \sum_l T_1(h, k, l) \delta\left(u - \frac{h}{a}, v - \frac{k}{b}\right),$$

будет фурье-преобразованием функции

$$\tau_1(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-2\pi i H)^n}{(2\pi)^n n!} \{\sigma\varphi(x, y) - \mu(x, y)\}^n = \\ = \exp\{-i\sigma H\varphi(x, y) - H\mu(x, y)\}, \quad (11.45)$$

где  $\varphi(x, y)$  и  $\mu(x, y)$  — значения потенциала  $\varphi(r)$  и функции поглощения  $\mu(r)$  в проекции на  $z$ -направление.

Таким образом, выражение (11.44), получаемое суммированием первого столбца в (11.43), дает амплитуды дифрагированных пучков, когда все ошибки возбуждения в сумме дают нуль, как если бы сфера Эвальда была плоской или длина волны была равна нулю. То есть выражение (11.44) дает приближение высоких энергий.

В то же время (11.44) это приближение фазовой решетки, которое получается в предположении, что в кристалле суммарное рассеяние и поглощение сконцентрированы в одной плоскости. Проще говоря, считают, что функции  $\varphi(x, y)$  и  $\mu(x, y)$  — это проекции распределения потенциала  $\varphi(x, y, z)$  и функции поглощения  $\mu(x, y, z)$  на направление  $z$ . Теперь вместо кристалла мы рассматриваем дву-

мерное распределение, имеющее функцию прохождения

$$q(x, y) = \exp\{-i\sigma\varphi(x, y) - \mu(x, y)\}. \quad (11.46)$$

Это приближение фазовой решетки можно рассматривать как первый член ряда — так называемого *ряда фазовой решетки*, в котором последующие члены включают в себя последовательно другие столбцы членов в (11.43) и, как ожидают, соответствуют учету трехмерных дифракционных эффектов с возрастающей точностью. Однако для членов этого ряда, за исключением первого, не найдено подходящей формы упрощения. И на самом деле не сразу видно, что члены более высокого порядка могут быть полезны, так как содержат все более высокие положительные степени ошибок возбуждения, а следовательно, выделяют менее важные отражения — те отражения, для которых ошибка возбуждения велика.

Итак, общее выражение (11.40) дает основу для многих рядов разложений, каждый из которых обеспечивает относительно простое приближение к общему результату, справедливое в конкретных условиях. Кинематическое приближение справедливо в пределах небольших структурных факторов для данной толщины. Приближение фазовой решетки применимо в предельных случаях равенств нулю длины волны или толщины кристалла.

Другим простым и, как доказано, весьма полезным является двухволновое приближение. Оно выводится из общего выражения, если допустить, что существуют только два пучка или что  $\xi_0 = 0$ ,  $\xi_n$  мало и  $\zeta$  для любого другого отражения очень велико. На этой основе Каули и Муди [71] свели такие выражения, как (11.38), к ряду членов, которые после суммирования дают точно такие же амплитуды для падающего и дифрагированных пучков, как и теория Бете.

## 11.4. Методы вычислений

### 11.4.1. Вычисления «слоевым методом»

На основе данного подхода физической оптики в задачах дифракции Гудман и Муди [164, 169] (см. также работу Линча [294]) разработали программу расчета, позволяющую с любой заданной точностью вычислять интенсивности дифракционных картин или электронно-микроскопических изображений путем интегрирования элементарных эффектов, действующих на волну, прошедшую через кристалл. Конечно, невозможно аналитически рассмотреть предельный случай бесконечного числа слоев нулевой толщины. Вместо этого используют конечное число слоев и устанавливают четкий критерий проверки того, является ли толщина слоя достаточно малой, чтобы не привести к заметным ошибкам.

Для слоя конечной толщины уравнение (11.4), или приближение однократного рассеяния, использовать нельзя, потому что, как мы уже видели раньше, многократное рассеяние может быть существенным даже для одного тяжелого атома. Поэтому функцию прохождения для слоя следует записывать в приближении фазовой решетки как

$$q_n(x, y) = \exp\{-i\sigma\varphi_n(x, y) - \mu_n(x, y)\}, \quad (11.47)$$

$$Q_n(u, v) = \mathcal{F}[q_n(x, y)] = \mathcal{F}[\exp\{-\mu_n(x, y)\} \cos \sigma\varphi_n(x, y)] - i\mathcal{F}[\exp\{-\mu_n(x, y)\} \sin \sigma\varphi_n(x, y)]. \quad (11.48)$$

В большинстве случаев функцию распространения  $p_n(x, y)$ , используемую для передачи волны из одной плоскости в другую, можно без заметной ошибки записать в малоугловом приближении (11.10). Обычно для периодических объектов предпочитают формулу для обратного пространства.

Результирующее действие кристалла на падающую волну дается тогда  $(N - 1)$ -кратным повторением единичного процесса, который преобразует волну, выходящую из  $(n-1)$ -слоя, в волну, покидающую  $n$ -й слой, а именно

$$\Psi_n(u, v) = \{\Psi_{n-1}(u, v) P_{n-1}(u, v)\} * Q_n(u, v) \quad (11.49)$$

или для периодического объекта

$$\Psi_n(h, k) = \sum_{h'} \sum_{k'} \Psi_{n-1}(h', k') P_{n-1}(h', k') Q_n(h-h', k-k'). \quad (11.50)$$

Процесс умножения и суммирования набора (комплексных) чисел в формуле (11.50) быстро осуществляется на цифровой ЭВМ. Тогда, начиная с известной падающей волны  $\Psi_0(u, v)$ , повторение этого процесса дает дифракционные амплитуды после прохождения через любое число слоев кристалла. Амплитуду  $\Psi_N(x, y)$  в реальном пространстве на выходной поверхности кристалла получают суммированием рядов Фурье с коэффициентами  $\Psi_N(h, k)$  и отсюда получают сфокусированное изображение. Несфокусированное изображение получают умножением  $\Psi_N(h, k)$  на соответствующие измененные значения функции распространения  $P_R(h, k)$ .

Для вычисления удобно, если  $Q_n(h, k)$  и  $P_n(h, k)$  имеют одинаковые значения для каждого слоя. Это возможно для совершенного кристалла, если размеры элементарной ячейки в направлении пучка достаточно малы, как обычно бывает в случае относительно простых структур. Однако это не является необходимым в общем случае. Если периодичность в направлении пучка велика, содержимое элементарной ячейки можно разделить на ряд слоев, которые затем периодически повторяются в вычислениях. Изменения периодичности или структуры кристалла в больших или меньших

пределах, которые не включают в себя изменений периодичностей в поперечных направлениях, могут быть учтены путем изменения значений  $Q_n(h, k)$ , или межслоевых расстояний, входящих в  $P_n(h, k)$  для отдельных слоев или для любого числа слоев. Таким образом, влияние различных нарушений структуры кристалла могут быть учтены без существенного изменения программы вычислений. Вместе с колонковым приближением программу можно применять к вычислению действий на дифракционные картины или электронно-микроскопические изображения локализованных дефектов кристаллической решетки (например, изображений дислокаций).

Поперечные смещения атомов в пределах каждой колонки предполагают постоянными и учитывают, умножая  $Q_n(h, k)$  на фазовый множитель. Смещения вдоль направления пучка могут быть учтены варьированием значений  $P_n(h, k)$ . Нарушения кристаллической решетки, для которой колонковое приближение неприемлемо, можно учесть с помощью специальных методов; мы их опишем ниже.

#### 11.4.2. Этапы вычисления

Для того чтобы сделать ясным ход расчета, мы выпишем этапы вычислений, используемых в простейшем случае, когда падающий пучок параллелен оси  $c$  центросимметричного ромбического кристалла в отсутствие поглощения. Размер вдоль оси  $c$  возьмем в качестве толщины кристалла. Программа записывается в следующем порядке:

- А. Вычисление амплитуд фазовой решетки для слоев.
- Из атомных амплитуд рассеяния и положений атомов вычисляют структурные амплитуды  $\Phi(h, k, 0)$ .
  - Проекцию элементарной ячейки  $\varphi(x, y)$  получают, суммируя ряды Фурье с коэффициентами  $\Phi(h, k, 0)$ .
  - Вычисляют действительные и мнимые части  $\exp\{-i\sigma\varphi(x, y)\}$ .
  - Преобразования Фурье  $\cos\{\sigma\varphi(x, y)\}$  и  $\sin\{\sigma\varphi(x, y)\}$  дают действительную и мнимую части  $Q(h, k)$ .
- Б. Функция распространения.
- Для требуемого диапазона индексов  $h, k$  находят ошибки возбуждения  $\xi_h$ . Для этого обычно достаточно параболической аппроксимации сферы Эвальда.
  - Вычисляют фазовые множители  $P(h, k) = \exp\{2\pi i c \xi(h, k)\}$ .
- В. Итерационное вычисление.
- Для первого слоя амплитуды волны, покидающей слой, есть  $Q(h, k)$ .
  - Для второго слоя значения  $\Psi_2(h, k)$  вычисляют, выполняя суммирование (11.50).
  - Суммирование (11.50) повторяют для каждого последующего слоя.

Г. Результат вычислений.

- Интенсивности дифрагированных пучков в виде функций толщины кристалла даются вычислением  $\Psi_n \Psi_n^*$  после каждого слоя.
- Изображения в фокусе находят, суммируя ряды Фурье, чтобы получить  $\psi_n(x, y)$ , и затем вычисляя  $\psi_n \psi_n^*$ .
- Для нефокусированных изображений и учета аберраций эффект дефокусировки дается умножением амплитуд  $\Psi_n(h, k)$  на  $P_R(h, k) = \exp\{2\pi i R \zeta(h, k)\}$  перед тем, как суммировать ряды Фурье в «б». Действие аберраций линз учитывают добавлением сдвига фазы, зависящего от более высоких порядков  $h/a$  и  $k/b$ .

При учете поглощения амплитуды  $\Phi(h, k, 0)$  становятся комплексными, но, поскольку заключительные вычисления в любом случае производят с комплексными числами, это вносит в дальнейшем лишь незначительное усложнение. Если падающий пучок не точно параллелен оси кристалла, то угол наклона с компонентами  $\alpha_x, \alpha_y$  можно учесть, добавляя трансляции на величины  $\text{ctg} \alpha_x$  и  $\text{ctg} \alpha_y$  к функции распространения, которая теперь примет вид

$$P_\alpha(h, k) = \exp\left\{\pi i \lambda c \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}\right)\right\} \exp\left\{-2\pi i c \left(\frac{h}{a} \text{tg} \alpha_x + \frac{k}{b} \text{tg} \alpha_y\right)\right\}. \quad (11.51)$$

Можно сделать и по-другому. Иногда бывает удобно предположить, что направление падающего пучка неизменно, но последующие слои кристалла транслированы так, что дают эквивалентное изменение дифракционных условий, и тогда

$$Q_n(h, k) = Q_1(h, k) \exp\left\{2\pi i \left[\frac{hc}{a}(n-1) \text{tg} \alpha_x + \frac{kc}{b}(n-1) \text{tg} \alpha_y\right]\right\}. \quad (11.52)$$

Точнее говоря, повторяющиеся расстояния  $a$  и  $b$  должны быть умножены на  $\cos \alpha_x$  и  $\cos \alpha_y$ , а расстояние  $c$  должно быть немного увеличено. Эти приближения наклонного пучка пригодны только для углов наклона в несколько градусов. Для больших углов необходимо рассматривать различные проекции структуры.

#### 11.4.3. Возможные ошибки

Одним из наиболее важных допущений в этом методе расчета является то, что берется конечная толщина слоя. Чтобы проверить, является ли некоторая предположенная толщина слоя достаточно малой, вычисления повторяют для слоя с меньшей толщиной и результаты сравнивают. Таким путем было найдено, что для электронов с энергией порядка 100 кэВ и для структуры средней сложности

с атомами элементов средних порядковых номеров ошибка в результатах незначительна для слоя толщиной до 4 Å. Для слоя толщиной 8—10 Å ошибки достигают нескольких процентов, в особенности для слабых пучков. Слои толщиной 12—15 Å дают большие ошибки, так что хотя бы качественно правильные результаты получаются лишь для самых сильных пучков.

Другой важный источник ошибок — неправильный выбор числа дифракционных пучков, принимаемых в расчет. В вычислениях матричным методом мы видели, что исключение сильных пучков искажает изменения интенсивностей рассматриваемых пучков, так как структуре кристалла приписывается неверная модель. Однако для вычислений слоевым методом неучет некоторых сильных пучков означает, что будет исключено взаимодействие этих пучков с другими пучками. Энергия рассеивается в эти пучки, но не может рассеиваться обратно и поэтому теряется для системы.

#### 11.4.4. Проверки на совместимость

Проверка, к которой прибегают, чтобы определить, достаточное ли количество пучков включено в рассмотрение, состоит в суммировании интенсивностей всех дифракционных пучков, рассматриваемых на каждом этапе вычислений. В отсутствие поглощения эта сумма должна быть постоянной и равной интенсивности падающего пучка с точностью лучше чем  $1 \cdot 10^{-5}$ . Как и в вычислениях матричным методом, найдено, что для двумерной дифракционной картины, например от простого металла с г. ц. к. решеткой, должно быть учтено по крайней мере 50 и даже более пучков, и это число должно увеличиваться для веществ с большими элементарными ячейками или для более высоких ускоряющих напряжений электронов.

Требование сохранения энергии есть часть более общего условия, которое должно выполняться для каждого слоя фазовой решетки. В отсутствие поглощения

$$|q(x, y)|^2 = |\exp\{i\sigma\varphi(x, y)\}|^2 = 1. \quad (11.53)$$

Соответствующее соотношение в обратном пространстве

$$\sum_{h'} \sum_{k'} Q(h', k') Q(h + h', k + k') = \begin{cases} 1, & \text{если } h, k = 0, \\ 0 & \text{в других случаях.} \end{cases} \quad (11.54)$$

Набор значений  $Q(h, k)$  может считаться удовлетворительным, если это соотношение удовлетворяется с точностью, как это принято, одна миллионная<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Указанная точность носит формальный характер и не может быть сопоставлена с экспериментом. Приведем два примера. Известный фактор расходимости  $R$  в наиболее точных современных структурных работах (рентге-

#### 11.4.5. Одномерные вычисления

Чтобы уменьшить число требуемых вычислений, часто рассматривают такие особые ориентации, для которых в дифракционной картине сильной оказывается только одна линия рефлексов, т.е. систематический ряд пучков, соответствующий линии точек обратной решетки, проходящей через ее начало. Тогда мы имеем дело с функцией одной переменной

$$q(x) = \exp\{-i\sigma\varphi(x) - \mu(x)\}, \quad (11.55)$$

где  $\varphi(x)$  и  $\mu(x)$  представляют собой проекции в направлениях  $y$  и  $z$ . Суммирование теперь производится только по одному индексу  $h$ ; число рассматриваемых пучков уменьшается до 7—15 для простых структур, и объем вычислений становится намного меньше.

Строгое обоснование использования одномерных вычислений неочевидно, но их точность по сравнению с полными двумерными вычислениями была всесторонне проверена для кристаллов в некоторых ориентациях. Например, в случае MgO Мак-Магон [299] сравнил одномерные систематические вычисления для отражений  $h00$  с двумерными вычислениями для ориентаций, выбранных так, чтобы свести к минимуму число и силу несистематических отражений. Для большинства благоприятных случаев, проиллюстрированных на фиг. 15.7, профили интенсивностей, вычисленные для дифракционных пятен в сходящемся пучке, в двумерном и систематическом случаях согласуются очень хорошо только тогда, когда значения использованных структурных амплитуд для систематического ряда отражений взяты примерно на 1% выше точных значений. Для других несколько менее благоприятных ориентаций использование одномерных вычислений дает большие отклонения, соответствующие 1,5—2% ошибки в структурных амплитудах, и для произвольной ориентации, которой соответствует в основном систематический ряд отражений, ошибки могут быть значительно выше. Однако точность в 1 или 2% требуется только для таких экспериментов, в которых хотят получить очень точные значения структурных амплитуд, а для многих целей можно предположить, что одномерные вычисления достаточно хорошо определяют интенсивности, если не существует очевидных нарушений, возможных в случае несистематических взаимодействий.

Сравнение этого слоевого метода вычисления с матричным методом, описанным в предыдущей главе, показывает, что для большинства задач преимущество одного метода перед другим во вре-

новских) бывает 3—4%. С другой стороны, электронно-микроскопические изображения структур сопоставляются с картинками, вычисленными излагаемыми здесь методами, на качественном уровне подобно тому, как это делается в рентгеновской топографии. —Прим. ред.

мени счета невелико. В ряде проверочных расчетов, выполненных П. М. Дж. Фишером, П. С. Тернером и П. М. Варбуртоном в Мельбурне в 1968 г., сравнивались результаты вычислений с помощью обоих методов с использованием в каждом случае 49 пучков для кристалла меди в ориентации [100] и расчетом интенсивностей для толщин от 0 до 2000 Å с интервалом в 4 Å. Оба метода дают интенсивности, согласующиеся с точностью до  $10^{-5}$  от суммарной интенсивности, и в каждом случае время счета равно примерно 7 мин для ЭВМ средней мощности (IBM 7044). Для других типов вычислений или других типов ЭВМ может иметь преимущество либо один, либо другой метод. Слоевой метод может быть лучшим для тонких кристаллов и для более высоких ускоряющих напряжений и будет иметь определенные преимущества для неперiodических объектов, рассматриваемых ниже.

### 11.5. Интенсивности для неперiodических объектов

Вычисления динамического рассеяния неперiodическими объектами, такими, как дефекты в кристаллах или небольшие частицы или молекулы, проведены почти исключительно с использованием колонкового приближения, описанного в гл. 10. Для каждой колонки образца расчеты проводятся одним из методов, описанных в последней главе, или слоевым методом, который позволяет рассматривать изменения структуры или смещения элементарной ячейки.

Принципиальное ограничение этого метода заключается в том, что он имеет дело лишь с изменениями амплитуд набора дифракционных пучков  $h$ , которые соответствуют точкам обратной решетки для совершенной структуры. Как мы уже видели в гл. 7, дифракционные эффекты от нарушений в кристалле, как и от общих неперiodических объектов, не ограничиваются этим дискретным набором пучков. Много информации о природе дефектов или об атомных конфигурациях, не отвечающих кристаллической структуре, содержится в непрерывном распределении фона рассеяния в дифракционной картине. Этот кинематический результат будет в равной степени приемлем и для рассеяния фазовой решеткой от каждого из тонких слоев, рассматриваемых в формулировке динамической теории рассеяния. Следовательно, при любом реалистическом рассмотрении дифракционных эффектов или изображений для всех, за исключением весьма специальных, видов отклонений от периодичности совершенного кристалла необходимо учитывать диффузионное рассеяние.

Поскольку при расчетах на ЭВМ невозможно иметь дело с непрерывными функциями рассеяния, распределения  $Q_n(u, v)$ , соответствующие неперiodическим функциям прохождения  $q_n(x, y)$ ,

следует выбирать для близко расположенных точек (ближний порядок) и поэтому заменять их на ряд значений

$$\sum_H \sum_K Q_n(H, K) \delta\left(u - \frac{H}{A}, v - \frac{K}{B}\right), \quad (11.56)$$

где интервалы  $1/A$  и  $1/B$  сделаны достаточно малыми, чтобы можно было получить правдоподобное представление рассматриваемых флуктуаций в  $Q_n(u, v)$ . Соответствующая операция в реальном пространстве подразумевает, что рассматриваемая область в  $q_n(x, y)$  повторяется через регулярные интервалы  $A, B$  и, таким образом,

$$q_n(x, y) \approx \sum_m \sum_p \delta(x - mA, y - pB). \quad (11.57)$$

Следовательно, дефект кристалла или другое нарушение, представляющее интерес, периодически повторяется, образуя сверхструктуру, которая дает дифракционную картину (11.56). Интенсивности дифракционной картины или изображения этой сверхструктуры можно вычислить с помощью программ для расчета слоевым методом для совершенного кристалла. Изменение рассеяния в  $z$ -направлении учитывается путем изменения содержимого последовательных слоев.

Такое вычисление может включать в себя большое число дифракционных пучков, соответствующих очень большому размеру элементарной ячейки для сверхструктуры, которую мы выбираем. С помощью специальных предположений, таких, как рассмотрение одномерного случая, часто можно ограничить вычисления разумными пределами. Например, можно предположить, что «ядро» дислокации — область, в которой смещения атомов велики, — имеет диаметр около 20 Å. Если желательно вычислить изображение такой дислокации с разрешением в 3 Å, дифракционная картина должна быть взята до  $u = 0,33 \text{ Å}^{-1}$ . Размер ядра в 20 Å будет давать детальное строение дифракционной картины на шкале  $0,05 \text{ Å}^{-1}$ . Далее, диффузное рассеяние можно брать с интервалами  $0,01 \text{ Å}^{-1}$ . Вычисления динамической дифракции делают тогда в одном измерении с числом пучков  $2 \cdot 33,3 \approx 67$ . Это означает, что в реальном пространстве мы предполагаем, что параллельные дислокации существуют с интервалом 100 Å. Изображение каждой дислокации будет формироваться отдельно. Если только это изображение не получено далеко от фокуса, то волны, рассеянные отдельными дислокациями, не будут перекрываться и их изображения не будут интерферировать. Простая теория дифракции Френеля дает оценку этого расстояния от фокуса приблизительно как  $A^2/2\lambda$  или в данном случае около 10 мкм.

Вычисления такого типа, включающие наложение искусственной периодичности сверхструктуры, для дислокации выполнил Фейес [131, 132]; Гринтон и Каули [171] сделали это для полностью неперiodического объекта, имитирующего стержнеподобную молекулу протеина, негативно окрашенного для увеличения электронно-микроскопического контраста; мы обсудим их результаты в гл. 13.

#### ЗАДАЧА

Вывести дифференциальную форму уравнений (10.35) и (10.36) из формулы для слоя, например из уравнения (11.49).

## ПРИЛОЖЕНИЯ К ИЗБРАННЫМ ВОПРОСАМ



## Диффузное рассеяние и эффекты поглощения

### 12.1. Тепловое диффузное рассеяние

#### 12.1.1. Фононы и волны в кристалле

Наряду с рассеянием на усредненной периодической структуре возможны и другие механизмы взаимодействия излучения с кристаллом. Такое взаимодействие можно описать в рамках квантово-механической теории. Квант излучения, падая на кристалл, создает или уничтожает возбуждения, подобные фонону, плазмону или экситону с соответствующей потерей или выигрышем энергии. Общим результатом такого взаимодействия является диффузное неупруго рассеянное излучение, составляющее фон дифракционной картины, и связанное с этим уменьшение интенсивностей резких брэгговских отражений от усредненной структуры.

Главная цель изучения этих эффектов — выяснение природы и свойств возбуждений в кристалле. Другой важной задачей является определение с достаточной точностью интенсивности диффузного рассеяния и поглощения, возникающих благодаря этим взаимодействиям, чтобы их можно было вычестить из измеренных дифракционных интенсивностей, используемых в кристаллографических расчетах.

До тех пор пока мы находимся в рамках кинематического, или первого борновского, приближения, можно описывать возникающее благодаря этим возбуждениям рассеяние, используя обобщенную функцию Паттерсона, введенную в гл. 7; ее применение предпочтительно, поскольку она представляет естественное развитие указанного приближения применительно к ранее рассмотренным задачам.

В гл. 7 мы рассматривали простую модель теплового движения атомов Эйнштейна как пример использования обобщенной функции Паттерсона в соответствии с работой ван Хове [382]. Теперь используем тот же метод для несколько более конкретного рассмотрения атомных колебаний в кристалле, определяющих наиболее общие и важные возбуждения.

В основе модели Эйнштейна лежит допущение, что все атомы колеблются независимо. В других же более тонких теориях обычно рассматривают строго коррелированные колебания. Считают, что смещения атомов даются суммой смещений, соответствующих от-

дельным волнам решетки, которые имеют место в кристалле и характеризуются определенной связью между длиной волны, волновым вектором  $k$  (или импульсом  $hk$ ) и частотой  $\omega$  (или энергией  $h\omega$ ), которая дается дисперсионным соотношением для данного материала. В простейшей модели каждая отдельная волна решетки представляется плоской волной с поправкой на смещение атомов; она проходит через кристалл и, таким образом, не ограничена в пространстве и времени. Такая картина является сильно упрощенной, поскольку область корреляции атомных смещений ограничена как в пространстве, так и во времени. Можно сказать, что фон высокой частоты во многих случаях имеет ограниченную протяженность в пространстве и конечное время жизни или соответственно не намного больше одной длины волны или одного периода. Однако мы все же будем придерживаться более простой картины бесконечных волн, поскольку такая модель приводит к разумным результатам.

#### 12.1.2. Рассеяние для продольной волны

Для продольной волны, идущей в направлении  $x$ , смещение атомов из своих средних положений можно записать следующим образом:

$$\Delta = A \cos 2\pi(lx - \nu t), \quad (12.1)$$

где  $l = 1/\Lambda$ ,  $\Lambda$  — длина волны,  $\nu$  — частота волны решетки. Функция электронной плотности для атома, смещенного из своего среднего положения в решетке, в точке  $x = X$  будет

$$\varphi_0(x, t) = \rho_0(X + \Delta, t) = \rho_0(X) + \Delta(X, t) \left. \frac{d\rho_0}{dx} \right|_{x=X} + \frac{\Delta^2(X, t)}{2!} \left. \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x^2} \right|_{x=X} + \dots \quad (12.2)$$

Соответствующая обобщенная функция Паттерсона будет иметь вид

$$P(r, t) = \left[ \varphi_0 * \sum_n \delta(x - x_n) \right] * \left[ \rho_0(-r) * \sum_m \delta(x + x_m) \right],$$

или

$$P(r, t) = \bar{\rho} * \bar{\rho} + (\bar{\rho} - \rho) * (\bar{\rho} - \rho), \quad (12.3)$$

где свертка выполняется по  $x$  и  $t$ .

Здесь используется разложение на функцию Паттерсона для пространственно периодической, не зависящей от времени усредненной электронной плотности  $\bar{\rho}$  и функцию Паттерсона для отк-

нений от этой усредненной электронной плотности по аналогии с уравнением (7.9).

Из (12.2) легко видеть, что такое усреднение в пространстве или во времени  $\langle \Delta(t) \rangle = 0$ , так что

$$\bar{\rho}_0 = \rho_0(X) + \frac{1}{2} \langle \Delta^2 \rangle \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial x^2} + \dots$$

Преобразование Фурье дает

$$\bar{F}(u) = F_0(u) \left[ 1 - \frac{4\pi^2}{2} u^2 \langle \Delta^2 \rangle + \dots \right] \approx F_0(u) \exp \{ -2\pi^2 \langle \Delta^2 \rangle u^2 \},$$

а усредненная функция интенсивности в обратном пространстве

$$\bar{F} \cdot \bar{F}^* = |F_0(u)|^2 \exp \{ -4\pi^2 \langle \Delta^2 \rangle u^2 \}, \quad (12.4)$$

где экспонента отвечает фактору Дебая—Валлера для этой волны.

### 12.1.3. Компонента диффузного рассеяния

Вторая часть функции Паттерсона в уравнении (12.3), которая дает диффузное рассеяние, в первом приближении для малых  $\Delta$  составляет

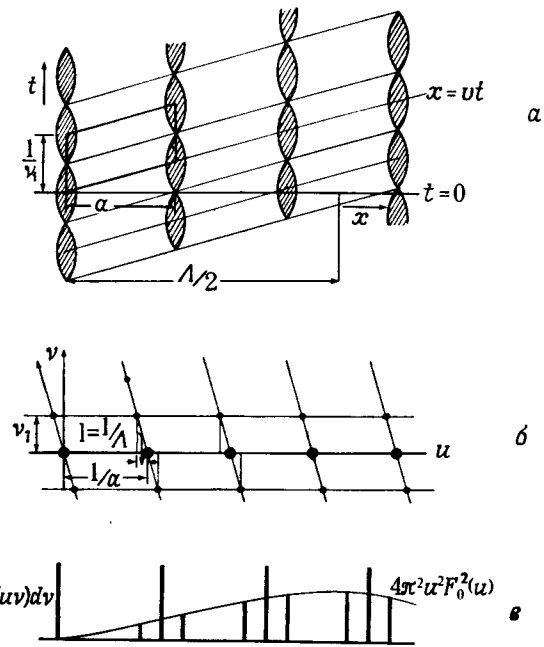
$$\begin{aligned} \rho'_0(x) * \sum_n \delta(x - na) A \cos 2\pi(lna - \nu_l t) * \\ * \rho'_0(-x) * \sum_m \delta(x + ma) \cos 2\pi(lma - \nu_l t); \end{aligned}$$

здесь штрих при  $\rho'_0$  означает дифференцирование. Проводя свертку по  $x$  и  $t$ , получаем

$$\begin{aligned} \Delta\rho * \Delta\rho &= \sum_n \sum_m A^2 \cos 2\pi \{ l(n-m)a - \nu_l t \} \times \\ &\times [ \rho'_0(x) * \rho'_0(x) * \delta \{ x - (n-m)a \} ] = \\ &= NA^2 \sum_n [ \rho'_0(x) * \rho'_0(-x) * \delta(x - na) ] \cos 2\pi(lna - \nu_l t) \quad (12.5) \end{aligned}$$

Следовательно, функция распределения интенсивности в обратном пространстве будет

$$I_{th}(u) = A^2 \{ 2\pi u F(u) \}^2 \sum_h \delta \left( u - \frac{h}{a}, \nu \right) * \delta(u \pm l, \nu \pm \nu_l). \quad (12.6)$$



Фиг. 12.1. *a* — функция Паттерсона для отклонения от усредненной во времени структуры как функция одной пространственной координаты  $x$  и времени  $t$  для случая продольной волны, идущей в направлении  $x$ ; *b* — фурье-преобразование функции *a*, дающее изменение рассеивающей способности в зависимости от  $u$  и изменения частоты  $\nu$ ; *в* — распределение интенсивности, возникающее в результате фурье-преобразования *b*, когда измерения не позволяют обнаружить разницу в частотах.

Обе функции (12.5) и (12.6) изображены на фиг. 12.1. На фиг. 12.1, *a* и *b* функции  $\rho'_0(x) * \rho'_0(-x)$  и  $4\pi^2 u^2 F_0^2(u)$  не представлены. Ширина линий, параллельных оси  $t$ , отвечает величинам (положительным и отрицательным), модулирующим функцию  $\rho'_0(x) * \rho'_0(-x)$ , изображенную слева. Периодичность в направлении  $t$ , очевидно,  $1/\nu_l$ . Другой осью «элементарной ячейки» распределения является прямая с постоянной фазой  $x = vt$ , где  $v$  — скорость волны колебаний решетки.

Соответственно в обратном пространстве (фиг. 12.1, *b*) вдоль одной оси элементарной ячейки обратной решетки ( $u$ ) период равен  $1/a$ , вдоль другой оси ( $\nu$ ), перпендикулярной линии  $x = vt$ , период составляет  $\nu = \nu_l$ . Усредненная функция Паттерсона содержит точки, отвечающие межatomным векторам для брэгговских отражений в точках  $u = h/a, \nu = 0$ . Функция Паттерсона

отклонения от усредненной решетки приносит дополнительные пятна при  $u = \pm l$  и  $v = \pm v_l$ .

Из фиг. 12.1,б следует, что интенсивность чисто упругого рассеяния  $I(u, 0)$ , или сечения  $v = 0$  функции  $I(u, v)$ , состоит только из пиков, соответствующих усредненной периодической решетке. Волна колебаний решетки порождает отражения с выигрышем или потерей энергии  $h\nu_l$ .

Если, как в случае рентгеновской или электронной дифракции, разрешение по энергии невозможно, то измеряемая величина отвечает полному рассеянию, или проекции  $\int I(u, v) dv$ . Соответственно фиг. 12.1,в содержит сильные дифракционные пятна, возникающие при рассеянии на усредненной решетке, и слабые дополнительные пики рассеяния на волне решетки. Первые имеют интенсивность, которая дается выражением (12.4). Интенсивность последних пропорциональна квадрату амплитуды волны  $A$ , а также величине  $4\pi^2 u^2 F_0^2(u)$ . Эта функция равна нулю в начале обратного пространства, приходит к максимуму для  $u$  порядка  $0,5-1 \text{ \AA}^{-1}$ , а затем медленно убывает.

Каждая волна тепловых колебаний в решетке будет давать пару дополнительных пиков вокруг каждой точки обратной решетки со смещением, обратно пропорциональным длине волны, и относительной интенсивностью, зависящей от квадрата амплитуды и, таким образом, от энергии волны (равной  $h\nu_l$ ).

#### 12.1.4. Дисперсионные кривые

Соотношение, связывающее энергию или частоту волны с ее обратной длиной, которое представляется дисперсионными кривыми, линейно для больших длин волн, причем наклон прямых задается в длинноволновом пределе упругими постоянными материала. Следовательно, интенсивность дополнительных пиков будет обратно пропорциональна квадрату их расстояния от точек обратной решетки. В результате для большого числа возможных волн, значения обратных длин волн которых распределены равномерно, дополнительные пики будут сливаться, давая области диффузного рассеяния с резкими максимумами в узлах обратной решетки.

Если можно определить распределение интенсивности как функцию периода обратной решетки  $u$  (или изменения импульса) и изменения частоты  $\nu$  (или энергии падающего излучения), то можно вычислить форму дисперсионной кривой. Это можно выполнить в случае дифракции нейтронов, поскольку энергия падающих тепловых нейтронов порядка  $0,02 \text{ эВ}$ , а волны тепловых колебаний в решетке имеют энергии такого же порядка. Изменение энергии падающих нейтронов достаточно велико и может быть определено с помощью рассеивающего кристалла при анализе распределения энергии (или волнового спектра) рассеянных нейтронов. Для

падающих рентгеновских лучей или электронов, энергии которых лежат в интервале десятков киловольт или более, изменения энергии, связанные с волнами тепловых колебаний, в общем не обнаруживаются. В предположении, что дисперсионные кривые линейны в области больших длин волн, измерения интенсивности диффузного рассеяния позволяют определить упругие постоянные [388].

#### 12.1.5. Трехмерные обобщения

Мы рассмотрели лишь самый простой случай продольных волн в одном измерении. Трехмерный случай существенно осложняется существованием не только продольных, но и поперечных волн, каждая из которых имеет собственную дисперсионную кривую, а также наличием *оптической* и *акустической* ветвей. Таким образом, вектор смещения  $\Delta$  может быть направлен под любым углом к дифракционному вектору  $\mathbf{u}$  и приходится рассматривать скалярное произведение  $\mathbf{u} \cdot \Delta$ . Для ознакомления с методами, включающими указанные трудности, отошлем читателя к подробному обсуждению, имеющемуся в литературе, включая работы Хоппе [207], Лавалья [284], Уоррена [388] для случая дифракции рентгеновских лучей и Бэкона [10] для описания методов и измерений, используемых в дифракции нейтронов.

Ранее мы ограничили наше рассмотрение приближением первого порядка, которое справедливо лишь для малых смещений  $\Delta$ . Учет членов более высоких порядков ряда (12.2) позволяет рассмотреть эффекты многократного рассеяния отдельных волн в решетке. В случае когда возникает более одной волны одновременно, для полноты рассмотрения следует учесть также последовательное рассеяние различными волнами.

Эти эффекты весьма важны для точных дифракционных измерений и особенно для изучения теплового диффузного рассеяния кристаллами при высоких температурах. Легко видеть, как можно расширить наше рассмотрение, чтобы учесть эти эффекты. При использовании иных подходов эти же эффекты обсуждали Паскин [331, 332], Бори [34] и др.

В общем трехмерном случае выражение для фактора Дебая — Валлера (12.4) остается справедливым, если  $\langle \Delta^2 \rangle$  рассматривать как среднеквадратичное смещение атома в направлении вектора дифракции. В общем случае эта величина не изотропна и будет изменяться в зависимости от сорта атомов и их окружения. В современном структурном анализе кристаллов все три параметра, определяющие эллипсоид колебаний<sup>1</sup>, обычно уточняют для каждого неэквивалентного атома.

<sup>1</sup> Эти поправки не вполне надежны, так как их вычисляют методом наименьших квадратов совместно с большим числом координатных параметров.— *Прим. ред.*

## 12.2. Статические смещения атомов

### 12.2.1. Релаксация вблизи точечных дефектов

Диффузное рассеяние на дифракционных картинах может возникнуть из-за неправильного расположения атомов по узлам решетки, при котором сохраняется лишь ближний порядок заполнения этих положений (гл. 17), или из-за неупорядоченного расположения вакансий, атомов внедрения или примесных атомов. Наиболее важный дифракционный эффект, возникающий благодаря наличию малых дефектов в кристаллах, часто связан с полем деформации в окружающей области кристалла. При наличии атомной вакансии, атома внедрения или пары атомов либо атома примеси (замещения) соседние атомы могут смещаться из своих положений в усредненной решетке на значительные доли межатомных расстояний. Смещения атомов довольно медленно уменьшаются с увеличением расстояния от точечных дефектов, так что наличие дефекта влияет на положение большого числа атомов. В результате дифракционный эффект, связанный со смещениями атомов, может быть значительно сильнее дифракционных эффектов, вызванных самими примесными атомами, атомами внедрения или вакансиями.

Простые модели, описывающие дифракцию на вакансиях и релаксацию атомов вокруг вакансии, были рассмотрены в гл. 7 как примеры использования обобщенной функции Паттерсона. Рассмотрим теперь такую же задачу в другом аспекте, имея в виду основу для понимания ситуаций, важных для эксперимента.

При статическом смещении атомов не будет существенного отличия от динамического случая тепловых колебаний, за исключением того, что из-за отсутствия временной зависимости будет иметь место лишь упругое рассеяние, и различие между возможностями дифракции рентгеновских лучей и нейтронов практически устраняется. Обобщенная функция Паттерсона рассматривается только как функция трех пространственных координат. Как увидим далее, будет иметь место диффузное рассеяние, довольно близкое к тепловому, а фактор, применимый к резким брэгговским отражениям, будет подобен фактору Дебая — Валлера.

Можно было бы разложить статические смещения на фурье-компоненты плоской волны и провести дальнейшее рассмотрение так, как это было сделано в последнем разделе. Однако мы используем другой метод приближения к задачам диффузного рассеяния, который одновременно послужит введением к рассмотрению диффузного рассеяния при наличии ближнего порядка в гл. 17.

### 12.2.2. Дифракционные интенсивности рассеяния на смещенных атомах

Для простоты рассмотрим примитивную кристаллическую решетку с одним атомом в элементарной ячейке. Тогда структурная амплитуда будет иметь вид<sup>1</sup>

$$F(\mathbf{u}) = \sum_i f_i \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{R}_i + \Delta_i)\}$$

и

$$F(\mathbf{u}) F^*(\mathbf{u}) = \sum_i \sum_j f_i f_j \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\} \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\Delta_i - \Delta_j)\}, \quad (12.7)$$

где  $\mathbf{R}_i$  — вектор усредненной периодической решетки, а  $\Delta_i$  — смещение атома из своего положения в решетке, определяемого вектором  $\mathbf{R}_i$ .

В качестве дальнейшего упрощения примем, что указанное положение в решетке занято атомами двух сортов А и В в дробных количествах  $m_A$  и  $m_B$ , таких, что  $m_A + m_B = 1$ . Атомы В будут рассматриваться как примесные (или вакансии), так что  $m_B$  будет малой величиной, а атомы В в первом приближении можно будет считать расположенными неупорядоченно.

Теперь определим занятость положений с помощью параметров занятости [142]:

$$\sigma_i^A = \begin{cases} 1 & \text{для А в положении } i, \\ 0 & \text{для В в положении } i, \end{cases} \quad (12.8)$$

$$\sigma_i^B = \begin{cases} 1 & \text{для В в положении } i, \\ 0 & \text{для А в положении } i. \end{cases}$$

Если изолированный атом В по размеру больше среднего размера атома, то можно ожидать, что соседние атомы будут смещены наружу от этого атома. Допустим, что эти смещения можно описать с помощью некоего поля смещений, которое является функцией расстояний между узлами решетки (которые приблизительно равны расстояниям между атомами). Предполагая, далее, что смещение, вызванное атомом В, не зависит от природы смещенного атома, можно записать смещение атома из положения  $j$ , возникающее благодаря атому В, находящемуся в узле  $i$ , как  $\Delta_{ij}^B$ . Если считать, что атом А также приводит к возникновению поля смещений, то разумное требование, чтобы средний атом не давал смещения, приводит к соотношению

<sup>1</sup> Эта формула относится к непримитивной решетке. — Прим. ред.

$$m_A \Delta_{ij}^A + m_B \Delta_{ij}^B = 0, \quad (12.9)$$

которое означает, что смещения, возникающие из-за атомов А и В, коллинеарны и противоположно направлены.

Примем, что смещение атома, находящегося в положении  $i$ , из своего среднего положения в решетке, определяемого вектором  $\mathbf{R}_i$ , дается суммой смещений, вызываемых всеми остальными атомами, т.е.

$$\Delta_i = \sum_k \{ \sigma_k^A \Delta_{ki}^A + \sigma_k^B \Delta_{ki}^B \}, \quad (12.10)$$

а по определению

$$\langle \Delta_i \rangle = 0, \quad (12.11)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем возможным положениям усредненной периодической решетки<sup>1</sup>.

### 12.2.3. Брэгговские пики

Резкие брэгговские пики соответствуют дифракции на усредненной структуре, для которой, согласно (12.7),

$$\begin{aligned} \bar{F}(\mathbf{u}) &= \langle \sum_i f_i \exp \{ 2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{R}_i + \Delta_i) \} \rangle = \\ &= \sum_i \exp \{ 2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i \} \langle f_i \exp \{ 2\pi i \mathbf{u} \cdot \Delta_i \} \rangle. \end{aligned} \quad (12.12)$$

Средняя эффективная амплитуда атомного рассеяния, включенная в выражение (12.12), имеет вид

$$\bar{f} = \langle (\sigma_i^A f_A + \sigma_i^B f_B) \exp \{ 2\pi i \mathbf{u} \cdot \Delta_i \} \rangle. \quad (12.13)$$

Если допустить, что смещения атомов малы, так что  $\mathbf{u} \cdot \Delta_j \ll 1$ , экспоненту можно разложить в степенной ряд, используя (12.10); тогда получаем

$$\begin{aligned} \bar{f} &= f_A \left[ \langle \sigma_i^A \rangle + 2\pi i \sum_k \{ \langle \sigma_i^A \sigma_k^A \rangle (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^A) + \langle \sigma_i^A \sigma_k^B \rangle (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^B) \} - \right. \\ &- 2\pi^2 \sum_k \sum_l \{ \langle \sigma_i^A \sigma_k^A \sigma_l^A \rangle (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^A) (\mathbf{u} \cdot \Delta_{li}^A) + \\ &+ \langle \sigma_i^A \sigma_k^A \sigma_l^B \rangle (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^A) (\mathbf{u} \cdot \Delta_{li}^B) + \dots \} + \dots \left. \right] + f_B \left[ \langle \sigma_i^B \rangle + \dots \right] \end{aligned} \quad (12.14)$$

<sup>1</sup> Выражение для усредненной решетки. — Прим. ред.

Из определения  $\sigma_i^A$  имеем  $\langle \sigma_i^A \rangle = m_A$ . Если атомы В распределены в решетке случайным образом, то имеем, например,

$$\begin{aligned} \langle \sigma_i^A \sigma_k^B \rangle &= \langle \sigma_i^A \rangle \langle \sigma_k^B \rangle = m_A m_B, \\ \langle \sigma_i^A \sigma_k^B \sigma_l^B \rangle &= m_A m_B^2. \end{aligned} \quad (12.15)$$

Тогда в выражении (12.14) члены первого порядка по  $(\mathbf{u} \cdot \Delta)$  равны нулю, поскольку имеет место соотношение (12.9), а член второго порядка также равен нулю при  $k \neq l$ , так что получаем

$$\begin{aligned} \bar{f} &= f_A \left[ m_A - 2\pi^2 m_A \sum_k \{ m_A (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^A)^2 + m_B (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^B)^2 \} + \dots \right] + \\ &+ f_B \left[ m_B - 2\pi^2 m_B \sum_k \{ m_A (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^A)^2 + m_B (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^B)^2 \} + \dots \right], \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \bar{f} &\approx (m_A f_A + m_B f_B) \exp \left\{ - 2\pi^2 \frac{m_B}{m_A} \sum_k (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^B)^2 \right\} \approx \\ &\approx (m_A f_A + m_B f_B) \exp \{ - 2\pi^2 \langle \mathbf{u} \cdot \Delta_i \rangle^2 \}. \end{aligned} \quad (12.16)$$

Таким образом, по крайней мере вплоть до приближения второго порядка, действие атомных смещений на брэгговские пики приводит к умножению структурных амплитуд на экспоненциальный множитель, имеющий форму фактора Дебая—Валлера для теплового движения. Тот факт, что этот псевдофактор Дебая—Валлера одинаков для обоих сортов атомов, является результатом допущения, что поля смещений действуют одинаково на все атомы.

Выявление этого множителя как отличающегося от теплового фактора Дебая—Валлера определяется либо его слабой зависимостью от температуры, либо его линейной зависимостью от концентрации примесей, что служит доказательством первой части уравнений (12.16).

### 12.2.4. Диффузное рассеяние

Чтобы рассчитать диффузное рассеяние, можно оценить интенсивность полного рассеяния, используя формулу (12.7), а затем вычест члены, связанные с брэгговским рассеянием. Двойное суммирование в выражении (12.7) можно рассматривать как указание на то, что можно брать за начало координат поочередно каждое положение  $j$  и рассматривать амплитуду рассеяния и относительные фазы атомов, отделенных от начала координат векторами  $\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_j$ .

Тогда (12.7) можно записать для действительных значений  $f$  так:

$$|F(\mathbf{u})|^2 = N \sum_i \langle f_0 f_i \exp \{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} \cdot \exp \{2\pi i \mathbf{u} \cdot (\Delta_i - \Delta_0)\} \rangle. \quad (12.17)$$

Затем, делая такие же подстановки и разлагая экспоненту, как в (12.13) и (12.14), имеем

$$\begin{aligned} |F(\mathbf{u})|^2 &= N \sum_i \exp \{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} \langle (\sigma_0^A f_A + \sigma_0^B f_B) (\sigma_i^A f_A + \sigma_i^B f_B) \rangle \times \\ &\times \left[ 1 - 2\pi i \sum_k \{ \sigma_k^A (\mathbf{u} \cdot \Delta_{k0}^A) + \sigma_k^B (\mathbf{u} \cdot \Delta_{k0}^B) \} + \dots \right] \times \\ &\times \left[ 1 - 2\pi i \sum_k \{ \sigma_k^A (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^A) + \sigma_k^B (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^B) \} + \dots \right]. \quad (12.18) \end{aligned}$$

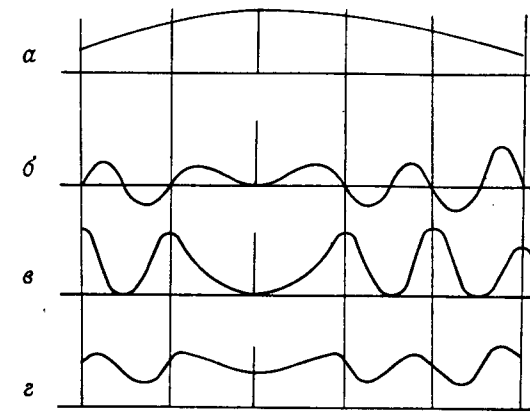
Сначала выделим случай, когда  $i=0$ , и используем соотношения  $\sigma_0^A \sigma_0^A = \sigma_0^A$  и  $\sigma_0^A \sigma_0^B = 0$ , чтобы получить вклад в диффузную часть в виде

$$N(m_A f_A^2 + m_B f_B^2) - N(m_A f_A + m_B f_B)^2 = Nm_A m_B (f_A - f_B)^2. \quad (12.19)$$

Продолжая считать, что  $i \neq 0$ , видим, что член нулевого порядка по  $(\mathbf{u} \cdot \Delta)$  в выражении (12.18) связан с брэгговским рассеянием. Из (12.10) и (12.11) следует, что для члена первого порядка вклады для  $k \neq 0, i$  равны нулю. Для  $k=0, i$  это не так, поскольку  $\Delta_{i0}^B = \Delta_{00}^B = 0$ . Тогда, используя (12.9) для выражения результата лишь через  $\Delta_{ij}^B$ , получаем

$$\begin{aligned} &2N(m_A f_A + m_B f_B)(f_B - f_A) m_B 2\pi i \sum_i (\mathbf{u} \cdot \Delta_{0i}^B) \exp \{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} = \\ &= 2\pi N m_B (m_A f_A + m_B f_B)(f_B - f_A) \sum_i (\mathbf{u} \cdot \Delta_{0i}^B) \sin 2\pi (\mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i). \quad (12.20) \end{aligned}$$

Члены ряда второго порядка, заключенные в квадратные скобки в выражении (12.18), и член второго порядка, полученный умножением рядов в скобках, дает суммирование двух наборов индексов, обозначенных  $k$  и  $l$ . Используя опять (12.9) или (12.11), можно сделать равными нулю все члены, за исключением тех, у которых  $k=l$ ; тогда выражения опять упростятся для  $k=0$  или, кроме того, для особых случаев  $k=0, l=1$  или  $k=1, l=0$ . Затем выведем вклад второго порядка в виде



Фиг. 12.2. Вклады в распределение интенсивностей диффузного рассеяния за счет смещений вызванных влиянием размера атомов примесей или других дефектов.

$a$  — «одноатомное» рассеяние Лауэ;  $b$  — член, несимметричный относительно точек обратной решетки;  $c$  — часть, симметричная относительно точек обратной решетки;  $d$  — кривая, суммирующая эти компоненты.

$$\begin{aligned} &4\pi^2 N \frac{m_B}{m_A} (m_A f_A + m_B f_B)^2 \sum_i \left\{ \sum_{k \neq 0, i} (\mathbf{u} \cdot \Delta_{k0}^B) (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^B) \right\} \times \cos 2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i - \\ &- 4\pi^2 N \left[ \frac{m_B}{m_A} (m_A f_A + m_B f_B)(m_B f_A + m_A f_B) + m_B^2 (f_A - f_B)^2 \right] \times \\ &\times \sum_i (\mathbf{u} \cdot \Delta_{i0}^B)^2 \cos 2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i. \quad (12.21) \end{aligned}$$

Форма этих составляющих диффузного рассеяния показана на фиг. 12.2. Член (12.19), показанный на фиг. 12.2,  $a$ , симметричен относительно начала обратного пространства и спадает монотонно. Член первого порядка по  $(\mathbf{u} \cdot \Delta)$ , который дается выражением (12.20), симметричен относительно начала координат, но несимметричен относительно любой другой точки обратной решетки. Член второго порядка (12.21) дает вклад, симметричный относительно любой точки обратной решетки. Если эти составляющие сложить, то видно, что вблизи начала координат максимума не будет, однако вокруг каждой точки обратной решетки будет размытый максимум, центр которого несколько смещен из точки обратной решетки из-за влияния несимметричного вклада, даваемого выражением (12.20). Направление этого смещения будет зависеть от относительных знаков  $(f_B - f_A)$  и  $(\mathbf{u} \cdot \Delta_{0i}^B)$ . Если «примесный» атом В имеет больший размер, чем атом матрицы А, и, кроме того, обладает большей амплитудой

атомного рассеяния, то эти две величины будут иметь один знак, а центр максимума будет смещаться по направлению к началу координат; однако для малого тяжелого примесного атома смещение может изменить знак.

Чтобы более подробно рассчитать вклад диффузного рассеяния, нужно знать точную форму векторов смещения  $\Delta_{oi}^B$ , однако эти векторы достоверно известны лишь для небольшого числа материалов. Достаточно хорошее первое приближение, использованное Хуангом [217] и Бори [30—32], заключается в использовании формулы, выведенной для макроскопического случая центра расширения в однородном изотропном твердом теле; оно дает

$$\Delta_{oi}^B = \frac{c_B r_{oi}}{|r_{oi}|^3}. \quad (12.22)$$

Тогда некоторые суммы в вышеприведенных формулах можно вычислить аналитически. Например,

$$\sum_k (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ki}^B) = c_B^2 \sum_k \frac{(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_{ki})^2}{|r_{ki}|^6}, \quad (12.23)$$

а для простой г. ц. к. решетки это равно  $c_B^2 \cdot 33,7 \cdot |\mathbf{u}|^2/a_0^4$  (см. [36]).

Такие решения, предполагающие асимптотическую форму поля напряжений, которые следуют из теории упругости для непрерывной среды, дают разумные результаты для рассеяния, весьма близкого к брэгговским пикам, но меньше подходят для описания смещений атомов вблизи дефектов и для рассмотрения диффузного рассеяния. Расчеты смещений ближайших соседей точечного дефекта в твердом аргоне, проведенные Канзаки [246], и моделирование на ЭВМ окружения точечных дефектов в меди, проведенное Тевордтом [372], дали результаты, сильно отличающиеся от рассмотренных. Вдоль некоторых направлений, таких, как оси куба для аргона, смещения могут действительно менять знак с увеличением расстояния от дефекта. Флокен и Харди [143] установили, что асимптотическое решение справедливо только для расстояний от дефекта, более чем в несколько раз превышающих размеры элементарной ячейки.

Недавно были проведены расчеты вклада диффузного рассеяния вдали от брэгговских отражений, обязанного различным точечным дефектам (см., например, [19]); наблюдения, проведенные для такого диффузного рассеяния рентгеновских лучей на точечных дефектах большой концентрации, описаны в работе [183].

Кривоглаз [266] сформулировал общий подход к рассеянию дефектами, который допускает большие смещения атомов; этот подход получил свое дальнейшее развитие в работах многих других авторов.

## 12.3. Возбуждения электронов

### 12.3.1. Неупругое рентгеновское рассеяние

Как для рентгеновских лучей, так и для электронов, фон диффузного рассеяния и поглощение энергии, приводящие к уменьшению интенсивности резких брэгговских отражений, возникают прежде всего из-за неупругого рассеяния падающего излучения на электронах в кристалле. Представление амплитуды атомного рассеяния рентгеновских лучей в виде суммы действительной и мнимой частей, связанное с возбуждением электронов внутренних электронных оболочек, обсуждалось в гл. 4. Мнимая часть амплитуды рассеяния определяет коэффициент поглощения, который может быть весьма значительным для длин волн падающего излучения, меньших длины волны края поглощения, т.е. когда падающие кванты обладают достаточной энергией для того, чтобы выбить электрон из одной из внутренних оболочек. В этом случае на дифракционной картине появляется диффузный фон благодаря возникновению характеристического излучения от атомов образца.

Соударение рентгеновского кванта с почти свободными электронами образца дает хорошо известное комптоновское рассеяние. В гл. 5 мы рассматривали случай одного электрона как пример использования обобщенной функции Паттерсона  $P(\mathbf{r}, t)$ , дающей корреляцию в пространстве и во времени. Полное рассеяние на одном электроне составляет одну электронную единицу. Упругое рассеяние будет описываться формулой

$$\mathcal{F} \int P(\mathbf{r}, t) dt = |F(\mathbf{u}, 0)|^2 = |f_e(\mathbf{u})|^2,$$

так что неупругое рассеяние, которое дается разностью, составляет

$$I_{\text{неупр}} = 1 - |f_e(\mathbf{u})|^2. \quad (12.24)$$

Для атома, содержащего много электронов, полное усредненное во времени распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  является суммой функций электронной плотности для всех электронов, так что, используя преобразование Фурье, получаем

$$I_{\text{упр}} = \left| \sum_k f_k(\mathbf{u}) \right|^2 = \sum_k |f_k|^2 + \sum_{j \neq k} f_j f_k^*. \quad (12.25)$$

Первое приближение для неупругого рассеяния дается в предположении, что все электроны рассеивают независимо, тогда на основании (12.24) запишем

$$I_{\text{неуп}} = \sum_k \{1 - |f_k(u)|^2\}.$$

Однако на этой стадии следует учесть квантовомеханические свойства электронов в атомах, включая принцип запрета Паули [232]. Тогда использование простой классической обобщенной функции Паттерсона становится недостаточным. Полученный результат составляет

$$I_{\text{неуп}} = \sum_k (1 - |f_k|^2) - \sum_{j \neq k} \sum |f_{jk}|^2, \quad (12.26)$$

где  $f_{jk}$  — матричный элемент перехода, включающий обмен.

Очевидно, что интенсивность комптоновского рассеяния практически равна нулю при малых углах рассеяния, для которых  $f_k$  для каждого электрона близко к единице. Затем интенсивность возрастает с увеличением угла до тех пор (особенно для легких элементов), пока не сравняется с интенсивностью упругого рассеяния, которое имеет место для почти аморфных материалов [232]<sup>1</sup>.

### 12.3.2. Возбуждение электронов электронами — плазмоны

Падающие пучки электронов могут возбуждать электроны внутренних оболочек атомов. Именно так получают рентгеновские лучи в рентгеновских трубках. Кроме характеристических рентгеновских лучей или белого тормозного излучения, такое возбуждение может привести к эмиссии оже-электронов, которые имеют энергии, характерные для данного сорта атомов. В то время как характеристические рентгеновские лучи и оже-электроны являются важным средством исследования химического состава материалов, ни одно из этих излучений не дает заметного вклада в фон электронограмм или в коэффициенты поглощения электронов в твердых телах. В этом смысле значительно более важную роль играет возбуждение электронов внешних оболочек, или валентных электронов.

Для некоторых металлов, таких, как Al и Mg, преобладающим электронным возбуждением является возбуждение коллективных колебаний, или плазмонов. При соударении с быстрым падающим электроном огромное множество почти свободных электронов может прийти в колебание с характеристической плазменной частотой.

<sup>1</sup> Теория комптоновского рассеяния, дающего вклад в поглощение рентгеновских лучей в кристаллах, развита в работе Sano, Ohtaka, Otsuki, Journ. Phys. Soc. Japan, 27, 1254 (1969) и экспериментально исследована в работе Giardina, Merlini, Zs. Naturforsch., 28a, 1360 (1973). — Прим. ред.

Энергия плазмона и энергетическая потеря падающего электрона обычно порядка 10—20 эВ. Длина плазменной волны обычно имеет порядок нескольких периодов элементарной ячейки, а угол рассеяния падающего электрона очень мал в сравнении с углами брэгговских отражений.

Теорию возбуждения плазмонов дали Пайнс и Бом (см. [134, 336—338]). Ричи [347] ввел понятие поверхностного плазмона, возникающего на границе твердых тел; он обладает меньшей энергией и важен для дифракции на очень малых кристаллах. Обзор теории и экспериментальных результатов дал Рэтер [344].

Элементарное рассмотрение дает для характеристической частоты объемных плазмонов величину  $\omega_p = (ne^2/m\epsilon_0)^{1/2}$ . Незначительная зависимость частоты от  $k$  определяется дисперсионным соотношением

$$\omega(k) = \omega_p \left[ 1 + \frac{3}{5} \left( \frac{E_F}{\hbar\omega_p} \right) \frac{\hbar}{m\omega_p} k^2 + \dots \right], \quad (12.27)$$

где  $E_F$  — энергия Ферми.

Распределение интенсивности электронов, «образовавших» один плазмон, дается выражением Феррелла [134] для дифференциального сечения

$$\sigma_B(\theta) = \frac{\theta_E}{2\pi a_0 n} \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} G^{-1}(\theta), \quad (12.28)$$

где  $\theta_E = \Delta E/2E_0$ ,  $a_0$  — радиус Бора,  $n$  — электронная плотность, а  $G^{-1}(\theta)$  — функция, которая равна единице для малых углов, но падает до нуля при  $\theta = \theta_c$ , предельном угле рассеяния, который дается выражением

$$\theta_c = 0,74 (E_F/E)^{1/2}.$$

Интенсивность рассеяния для поверхностных плазмонов зависит от толщины фольги образца или размера его частиц [148], но для предельного случая толстой фольги

$$\sigma_s = \frac{e^2}{\pi \hbar v} \frac{2}{1 + \epsilon} \frac{\theta \cdot \theta_E}{(\theta^2 + \theta_E^2)^2} f, \quad (12.29)$$

где  $v$  — скорость падающего электрона, а  $f$  — геометрический множитель. Для фольги толщиной  $D$  существуют два значения для частоты поверхностного плазмона;

$$\omega_{\pm}(k) = (1 + \epsilon)^{-1/2} \omega_p (1 \pm \exp\{-kD\})^{1/2}, \quad (12.30)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. Экспериментально подтверждено существование частот  $\omega_+$  и  $\omega_-$  для очень тонких пленок.



Из (12.28) видно, что для объемных плазмонов полуширина углового распределения дается выражением  $\theta = \theta_E$ . Для электронов с энергией 50—100 кэВ и характеристическими потерями  $\Delta E$  от 10 до 20 эВ эта полуширина составляет величину порядка  $10^{-4}$  рад. Ее можно сравнить с углом рассеяния приблизительно в  $10^{-2}$  рад для первого брэгговского отражения для простых материалов. Для поверхностных плазмонов распределение еще уже. Таким образом, рассеяние плазмонами можно рассматривать как существенно малоугловое рассеяние, при котором дифракционные пятна слегка уширяются. С увеличением толщины образца многократные плазмонные потери происходят все более часто и угловое распределение все более уширяется.

Длина пути для плазмонного рассеяния обычно составляет величину порядка 1000 Å. Например, для Al Спенс и Спарго [361] приводят величину  $740 \pm 40$  Å для энергии 58,5 кэВ. В очень тонких пленках преобладают поверхностные плазмоны, однако они менее существенны при толщине пленки  $\sim 100$  Å.

Только для сравнительно небольшого числа металлов, включая Al и Mg, четко выраженные плазмонные потери преобладают в спектре энергетических потерь. Для большинства металлов, полупроводников и изоляторов спектр энергетических потерь является сложным; он состоит из случайных пиков, которые можно приписать возбуждению плазмонов, и сильных резких или размытых полос, которые обычно связывают с одноэлектронными возбуждениями, хотя такие ассоциации с определенными процессами возбуждения электронов кристалла в лучшем случае являются весьма неопределенными.

### 12.3.3. Одноэлектронные возбуждения

Для почти свободных, или валентных, электронов в кристалле возбуждения можно рассматривать, привлекая картину энергетических зон и сопоставляя возбуждения с переходами с одного энергетического уровня на другой в пределах одной и той же зоны (внутризонные переходы, возможные в случаях, когда зона является незаполненной, как это имеет место в металлах) или с переходом на уровень более высокой незаполненной зоны (межзонный переход).

В общем можно сказать, что волновая функция для неупруго рассеянного электрона получается из волнового уравнения

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + H_{nn} - E_n\right) \psi_n = -\sum_{m \neq n} H_{mn} \psi_m, \quad (12.31)$$

где

$$H_{nm}(r) = \int a_n^*(r_1 \dots r_N) H(r, r_1 \dots r_N) a_m(r_1 \dots r_N) dr_1 \dots dr_N. \quad (12.32)$$

Здесь  $a_n(r_1 \dots r_N)$  — волновая функция для электронов в кристалле, находящихся в положениях  $r_1 \dots r_N$ , а  $H(r, r_1 \dots r_N)$  — энергия взаимодействия падающего электрона (в положении  $r$ ) с электронами кристалла.

Для электронов в кристалле энергия взаимодействия должна обнаруживать периодичность кристаллической решетки; Хови [214] показал, что

$$H_{nm}(r) = \exp\{-2\pi i q_{nm} \cdot r\} \sum_g H_g^{nm} \exp\{2\pi i g \cdot r\}, \quad (12.33)$$

где  $q_{nm}$  — волновой вектор для возбуждения в кристалле, а  $g$  — вектор обратной решетки.

Если предположить, что электроны взаимодействуют по простому кулоновскому закону, то энергия взаимодействия будет иметь форму  $H(r) = \sum_n e^2 / (r - r_n)$ , что позволяет провести непосред-

ственное интегрирование по  $r$  в выражении (12.32). Тогда в соответствии с результатами Канди и др. [106] амплитуда кинематического рассеяния, отвечающая переходу электрона из состояния  $m$  в состояние  $n$ , пропорциональна величине

$$H_g^{nm} = \frac{e^2}{\pi V \epsilon(\mathbf{q} - \mathbf{g}, \omega) |\mathbf{q} - \mathbf{g}|^2} \int a_n^*(r) \exp\{2\pi i (\mathbf{q} - \mathbf{g}) \cdot r\} a_m(r) d\tau, \quad (12.34)$$

где  $\epsilon(\mathbf{q} - \mathbf{g}, \omega)$  — значение диэлектрической проницаемости для изменения импульса  $\hbar(\mathbf{q} - \mathbf{g})$  и изменения энергии  $\hbar\omega$ ;  $V$  — нормированный объем. В качестве особого случая отметим, что члены  $H_g^{nn}$  относятся к упругому рассеянию. В частности,  $H_g^{00}$  относится к рассеянию для всех электронов, остающихся в основном состоянии, а оно зависит от фурье-преобразования  $a_0^*(r) a_0(r)$ , которое является в точности распределением электронной плотности  $\rho(r)$  для основного состояния кристалла. Учет члена  $g^{-2}$  отвечает фурье-преобразованию невозмущенного потенциала  $\varphi_0(r)$ .

Для неупругих процессов амплитуда рассеяния дается фурье-преобразованием произведения волновых функций  $a_n^* a_0$ . Для почти свободных электронов обе эти функции могут быть блоховскими волнами электронов кристалла, а следовательно, являться периодическими функциями. Так же, как для упругого рассеяния, дифрагированные амплитуды будут иметь резкие пики в положениях брэгговских отражений. Однако в отличие от случая упругого рассеяния здесь в процессе принимают участие лишь внешние электронные оболочки. Следовательно, распределение эффективного рассеяния будет более широко размыто вокруг точек решетки: с увеличе-

нием угла эффективная амплитуда атомного рассеяния будет спадать значительно быстрее, чем для упругого рассеяния. Именно этот эффект наблюдал Кувабара [275], используя энергетический фильтр для отбора электронов с определенными значениями энергетических потерь при измерении относительных интенсивностей дифракционных колец от тонких металлических и других пленок.

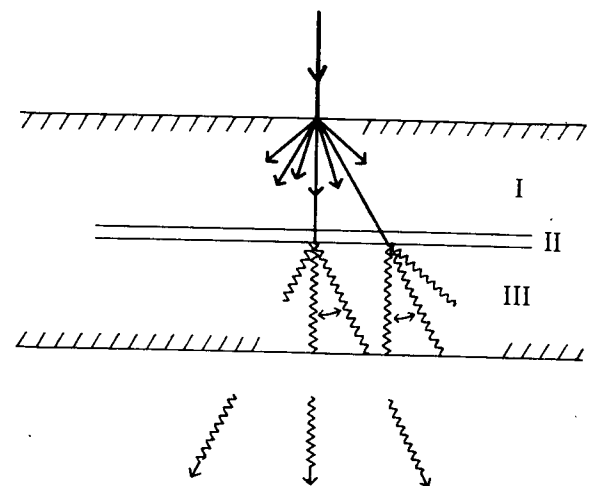
Самый большой вклад в интенсивности диффузного рассеяния при возбуждении электронов связан с членами уравнений, подобных (12.34), для которых  $g = 0$ . Для таких членов интенсивность будет пропорциональна  $|q_i|^{-2}$  и, следовательно, будет спадать в значительной мере так же, как для рассеяния на плазмонах при сравнительно малой полуширине [220].

## 2.4. Динамические эффекты при диффузном рассеянии

### 12.4.1. Рассеяние и повторное рассеяние

Для условий дифракции, при которых динамическое рассеяние дает существенный вклад в интенсивности резких брэгговских отражений, оно будет влиять и на интенсивность диффузного рассеяния. Прежде всего следует принимать во внимание, что падающий пучок не является единственным сильным пучком в данном кристалле. Каждый дифрагированный пучок будет в свою очередь служить источником диффузного рассеяния. Далее, диффузно рассеянное излучение при прохождении через кристалл будет испытывать дифракцию. Пучки, рассеянные диффузно в двух направлениях, угол между которыми равен удвоенному брэгговскому углу, могут взаимодействовать динамически, что, помимо всего прочего, приведет к образованию линий Косселя и Кикучи (гл. 14). Наконец, диффузно рассеянное излучение может повторно рассеиваться диффузно один или несколько раз, так что для толстого кристалла наблюдаемая интенсивность диффузного рассеяния может оказаться суммой многих многократно рассеянных компонентов, которые все модифицированы динамическим взаимодействием брэгговских отражений.

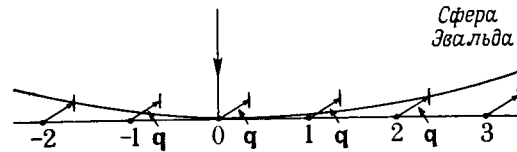
Для дифракции рентгеновских лучей в совершенном кристалле, как правило, бывает достаточно двухволновой динамической теории. В случае теплового диффузного рассеяния, например, как падающий, так и дифрагированный пучки пропорционально их интенсивностям можно считать источниками диффузного рассеяния [321]. В общем случае диффузно рассеянное излучение будет проходить через кристалл со средним коэффициентом поглощения. Однако если это излучение встречает на пути плоскость под брэгговским углом, то излучение будет дифрагировать и давать резкие линии Косселя или Кикучи.



Фиг. 12.3. Схема, показывающая расчет диффузного рассеяния при динамической дифракции электронов.

При дифракции электронов положение обычно усложняется  $n$ -волновыми дифракционными эффектами. Тем не менее некоторые полезные результаты для теплового диффузного рассеяния для двухволнового случая получил Такаги [367], а Фудзимото и Каинума [146], Фудзимото и Хови [147] и Ишида [231] обобщили этот подход на другие типы диффузного рассеяния. Полезный подход к общему  $n$ -волновому методу динамической теории сделал Йённес [156, 158]; Йённес и Ватанабе [159] использовали его для случая относительно малого количества пучков, а Фишер [136] — для случая диффузного рассеяния, обусловленного ближним порядком. Этот подход развили Каули и Погани [91]; они дали общую теорию и предложили расчетные методы, которые Дойль [117, 119] использовал для детальных расчетов теплового и плазмонного рассеяния, а Каули и Мэррей [90] — для рассмотрения рассеяния, связанного с ближним порядком.

Если считать, что кристалл разделен на много тонких слоев, почти перпендикулярных падающему пучку, то полное однократное диффузное рассеяние можно рассматривать как сумму диффузного рассеяния от каждого слоя в отдельности. Для рассмотрения диффузного рассеяния от какого-либо слоя кристалл следует мысленно разделить на три части, как показано на фиг. 12.3. Падающий пучок входит в область I и испытывает  $n$ -волновую динамическую дифракцию, как в совершенном кристалле. Область II является слоем, в котором каждый брэгговский пучок приводит к диффуз-



Фиг. 12.4. Пересечение сферы Эвальда с областями рассеивающей способности, соответствующими фону с импульсом  $q$ .

ному рассеянию. Тогда в области III диффузно рассеянные пучки испытывают  $n$ -волновое динамическое взаимодействие за счет брэгговских отражений.

#### 12.4.2. Когерентное и некогерентное рассеяние

Несмотря на то что электронная волна может терять энергию или становится некогерентной относительно упруго рассеянного пучка, она сохраняет когерентность, или способность интерферировать сама с собой. Если процесс диффузного рассеяния соответствует изменению вектора рассеяния  $q$ , как показано на фиг. 12.4, то между точками  $h + q$ , где  $h$  — вектор обратной решетки, будет иметь место  $n$ -волновая динамическая дифракция, причем взаимодействие будет зависеть от структурных амплитуд  $\Phi(h_1 - h_2)$  и соответствующих ошибок, связанных с возбуждением. Расчет для области III следует проводить отдельно для каждого вектора в пределах зоны Бриллюэна (или основной элементарной ячейки обратной решетки).

Если амплитуда диффузного рассеяния от  $m$ -го слоя кристалла будет  $\Psi_m(u, v)$ , то полная интенсивность однократного диффузного рассеяния будет получаться в результате сложения либо амплитуд, либо интенсивностей диффузного рассеяния от каждого слоя в зависимости от того, существует ли корреляция между процессами диффузного рассеяния отдельных слоев или нет. Таким образом, в случае плазмонного диффузного рассеяния можно предположить, что плазмонная волна распространяется на всю толщину кристалла. Это приводит к определенному соотношению между амплитудами рассеяния для всех слоев, а интенсивность диффузного рассеяния тогда дается выражением

$$I_{\text{ког}}(u, v) = \left| \sum_m \Psi_m(u, v) \right|^2. \quad (12.35)$$

Если диффузное рассеяние происходит на случайном распределении точечных дефектов, то определенное соотношение между рассеянием от последовательных слоев не существует и, когда усреднение берется по большому числу дефектов, интенсивности диффузного рассеяния будут складываться некогерентно, так что

$$I_{\text{неког}}(u, v) = \sum_m |\Psi_m(u, v)|^2. \quad (12.36)$$

Существуют промежуточные случаи, для которых выполняется фазовое соотношение для диффузного рассеяния в пределах ограниченного расстояния. Такой случай имеет место для рассеяния некоторых фононов, для которых, например, на основе нейтронографических данных предполагают, что корреляция движения атомов простирается на расстояния, превышающие примерно 10—100 Å. Тогда амплитуды диффузного рассеяния должны складываться в ограниченной области. Полную интенсивность можно аппроксимировать выражением

$$I(u, v) = \sum_m \left| \frac{1}{n} \sum_{p=m-n/2}^{m+n/2} \Psi_p(u, v) \right|^2. \quad (12.37)$$

Сложение амплитуд, подобное (12.35), послужило основой подробных расчетов Дойля [119], проведенных на основе  $n$ -волновой теории интенсивностей плазмонного рассеяния в тонких кристаллах Al, ориентированных так, что возбуждался только систематический набор отражений  $hhh$ . В согласии с экспериментальными наблюдениями Дойль показал, что при возбуждении сильного отражения 111 диффузное рассеяние обнаруживает тенденцию к исчезновению в области между сильными пучками 000 и 111 (см. также [214]). Кроме того, в согласии с экспериментом он рассчитал форму полос равной толщины, полученных с помощью пучков электронов 000 и 111, испытавших лишь однократную потерю энергии при плазмонном рассеянии (15 эВ).

Можно ожидать, что суммирование интенсивностей, подобное (12.36), будет справедливым также и в случае, когда диффузное рассеяние имеет максимум далеко от сильных брэгговских отражений, поскольку оно будет получаться главным образом в результате рассеяния от коротковолновых фононов, малых дефектов или возбуждений электронов, прочно связанных с атомами. Для каждого из этих случаев возбуждение ограничено небольшой областью кристалла.

Допущение относительно сложения интенсивностей было использовано Йённесом [158]; в дальнейшем его обобщили для получения общего описания динамического диффузного рассеяния с помощью членов шестимерного распределения в реальном пространстве [160, 200].

Случай промежуточной области корреляции возбуждения, дающего диффузное рассеяние, рассмотренный с помощью уравнения (12.33), послужил основой для изучения теплового диффузного рассеяния в тонком кристалле золота [116]. Одним из результатов этого исследования было то, что необходимость усреднения диффуз-

ного рассеяния в каждой точке, возникающего из-за наличия фонового с одинаковыми компонентами  $\mathbf{q}$ , перпендикулярными пучку, заметно уменьшает зависимость интенсивности диффузного рассеяния от протяженности корреляции фононов, так что все предположения относительно длины корреляции фононов имеют тенденцию приводить к одному и тому же результату, если используется некогерентное сложение интенсивностей в соответствии с формулой (12.36). В данном случае характерная для брэгговских пучков осцилляция интенсивности с толщиной почти исключается. Это соответствует экспериментальным наблюдениям, состоящим в том, что темнопольные изображения клинообразных кристаллов, полученные с помощью псевдоупругого диффузного рассеяния (по большей части теплового) дают широкие полосы с очень слабым контрастом [49, 106, 392].

Расчеты, проведенные Дойлем, также приводят к образованию кикучи-линий и полос при тепловом диффузном рассеянии, включая кикучи-линию нулевого порядка, которая часто наблюдается в центре кикучи-полосы и может возникнуть лишь при  $n$ -волновом динамическом рассеянии [238]<sup>1</sup>.

### 12.4.3. Анализ диффузного рассеяния

Возможность получения полезной информации о дефектах в кристалле, разупорядочении или возмущении на основе диффузного рассеяния на электронограммах рассматривалась несколькими авторами. В этой области существуют очевидные ограничения в связи с образованием кикучи-линий в любом распределении диффузного рассеяния, однако на практике эти эффекты можно в значительной степени устранить, проводя усреднение по малой области углов падения (или кристаллических ориентаций), поскольку кикучи-линии очень сильно зависят от ориентации. Начальные расчеты проведены Фишером [136] в предположении, что интенсивность диффузного рассеяния на электронограммах от сплавов Cu—Au, обусловленную ближним порядком, можно связать с интенсивностью кинематического рассеяния с помощью плавно изменяющегося «динамического множителя». Однако было обнаружено, что модификацию диффузного рассеяния «размерным эффектом» от таких сплавов можно ослабить сильными двумерными динамическими взаимодействиями вблизи главных ориентаций (см. гл. 16). Все это, а также изучение теплового диффузного рассеяния плюс соображения, основанные на приближениях фазовой решетки, привели Каули [85а, 85б] к мысли, что учет динамических эффектов может оказаться полезным, поскольку он позволит вы-

делить различные источники диффузного рассеяния. Сильное динамическое взаимодействие подавляет диффузное рассеяние, связанное со смещениями атомов, но не затрагивает диффузного рассеяния, связанного с атомными замещениями (ближний порядок, вакансии, замещающие примеси и т.д.).

Последующий анализ динамического диффузного рассеяния, проведенный Йённесом и Хейером [160], дал основу для более полной интерпретации экспериментальных наблюдений, в особенности для относительно толстых кристаллов, когда в выражениях для интенсивности можно пренебречь членами, осциллирующими с ростом толщины.

Использование такого анализа для изучения распределения дефектов в нестехиометрическом оксиде ванадия продемонстрировали Андерсон, Йённес и Тафто [5].

Относительно простое обобщение метода Такаги [367], в котором использована двуволновая динамическая теория, Окабе и др. [326] применены для определения диффузного рассеяния при дифракции электронов, связанной с зонами Гинье — Престона, с несомненным успехом.

## 12.5. Эффекты поглощения

### 12.5.1. Природа параметров поглощения

Мы будем не раз подчеркивать, что эффекты, которые будут рассматриваться как составляющие *поглощения*, сильно зависят от условий проводимого эксперимента. При взаимодействии пучка излучения с веществом происходит большое число упругих и неупругих процессов рассеяния. Степень включения рассеянного излучения в экспериментальные измерения определяется тем, учитывается ли вклад диффузного рассеяния определенного вида в измеряемые интенсивности непосредственно или же через функцию поглощения. Например, при дифракции нейтронов с анализом энергий измерение резких брэгговских отражений от кристалла будет исключать тепловое диффузное рассеяние. Потеря энергии падающего и брэгговских пучков, вызванная тепловым диффузным рассеянием, дает незначительный вклад в величину поглощения.

В случае дифракции рентгеновских лучей и электронов, когда значительная часть теплового диффузного рассеяния может оказаться включенной в измерения интенсивностей брэгговских отражений, никакого эффекта поглощения не обнаруживается. Однако если эксперимент проводится таким образом, что резкие брэгговские пики можно отделить от ожидаемого теплового диффузного максимума, то при расчетах интенсивности брэгговских отражений следует использовать функцию поглощения.

<sup>1</sup> Образование подобных линий следует также из динамической теории кикучи-линий с учетом трех волн [см. Чуховский, Алексанян, Пинскер, Acta Cryst., A29, 38 (1973).] — Прим. ред.

Для дифракции рентгеновских лучей или нейтронов значение функции поглощения, связанной с тепловым диффузным рассеянием, очень мало, поскольку оно входит в рассмотрение сначала в виде членов рассеяния второго порядка, и, таким образом, в отличие от фактора Дебая—Валлера это значение пренебрежимо мало в условиях кинематического рассеяния. В условиях динамического рассеяния для рентгеновских лучей вероятность двойного диффузного рассеяния с заметной амплитудой также пренебрежимо мала<sup>1</sup>. Однако, как мы увидим ниже, в условиях динамической дифракции электронов коэффициенты поглощения, связанные с тепловым диффузным рассеянием, могут оказаться важными.

Влияние условий измерений интенсивности на природу функции поглощения, вероятно, наиболее существенно в электронной микроскопии кристаллов, где апертура объективной линзы приводит к сочетанию прямого пучка с неупруго и упруго рассеянными пучками как в брэгговских отражениях, так и в диффузном фоне. При этом на указанные компоненты изображения аберрации линзы влияют различным образом. Этот случай будет рассмотрен в следующей главе. Здесь же мы ограничимся лишь рассмотрением наиболее общего случая функций поглощения, относящихся к резким брэгговским отражениям, получающимся в результате упругого рассеяния в кристалле.

### 12.5.2. Поглощение рентгеновских лучей и нейтронов

Для рентгеновских лучей и нейтронов главный эффект поглощения обычно не дает вклада в дифракционную картину. Падающие рентгеновские лучи могут возбудить электроны внутренних оболочек атомов образца, теряя при этом большую часть своей энергии. Характеристическое излучение, испускаемое возбужденными атомами, обычно отфильтровывается. Как было показано в гл. 4, амплитуды атомного рассеяния для атомов образца в результате становятся комплексными и состоят из действительной и мнимой частей:  $f = f_0 + f' + if''$ . Мнимая часть связана с поглощением. Например, рассеянное излучение в направлении падающего луча дает смещение по фазе на  $\pi/2$  и амплитуду в электронных единицах  $\psi_0 + if(0)$ . Следовательно,  $f''(0)$  вычитается из  $\psi_0$  и, таким образом, уменьшается интенсивность падающего излучения.

<sup>1</sup> Динамическая теория теплового диффузного рассеяния для рентгеновских лучей была развита Афанасьевым и Каганом [Acta Cryst., A24, 163 (1968)]. Экспериментальное измерение было выполнено в работе M. Giardina, A. Merlini, Zs. Naturforsch., 28a, 1360 (1973). Оно оказалось существенным для аномального поглощения коротковолнового излучения от кристалла с атомами легких элементов: AgK $\alpha$  и MoK $\alpha$  для Si. Теоретическая оценка вклада в поглощение дана Коном (Кристаллография, 15, 20 (1970)). — Прим. ред.

Для рассеяния нейтронов компоненту амплитуды рассеяния, связанную с поглощением, получают из мнимой части уравнения (4.27). Это связано с неупругим взаимодействием нейтрона с ядром, в результате которого происходит захват нейтрона ядром с возбуждением ядра и часто с испусканием вторичного излучения, которое обычно не обнаруживается при дифракционном эксперименте.

Среди других процессов рассеяния, которые приводят к вычитанию энергии из падающего и брэгговского пучков и, таким образом, вносят вклад в эффекты поглощения, наиболее важны для рентгеновских лучей комптоновское и тепловое диффузное рассеяние. Относительные вклады от этих видов рассеяния в средние коэффициенты ослабления для рентгеновских лучей в кристаллах рассчитали и сопоставили с экспериментальными значениями де Марко и Суорти [112]. Они обнаружили, что для различных элементов и рентгеновских длин волн эти эффекты благодаря возбуждению внутренних электронов дают вклад порядка 1—3% в коэффициент поглощения<sup>1</sup>.

### 12.5.3. «Поглощение» для электронов

Для падающих электронов с большой энергией положение иное: процессы, которые дают вклад в диффузное упругое и неупругое рассеяние, наблюдающееся на электронограммах, являются одновременно и основными процессами, приводящими к эффектам поглощения. Это возбуждение плазмонов, фононов и одноэлектронные возбуждения; значительный вклад в отдельных случаях дает также рассеяние, связанное с ближним порядком или наличием дефектов.

Обобщая формулировку уравнения Шредингера с тем, чтобы включить в рассмотрение возбужденные состояния рассеивающих атомов, подобно тому как это сделано в выражении (12.31), Йошиока [390] показал, что влияние неупругого рассеяния на амплитуды упругого рассеяния можно учесть добавлением мнимых компонентов в потенциал рассеяния, а следовательно, в структурные амплитуды для центросимметричных кристаллов. Впоследствии вклады в эти мнимые компоненты поглощения, связанные с различными процессами рассеяния, были оценены или получены многими авторами.

Добавленные к структурной амплитуде мнимые части можно рассматривать как фурье-коэффициенты трехмерной функции поглощения  $\mu(\mathbf{r})$ . В общем  $\mathcal{F}\{\Phi(\mathbf{u}) + i\Phi'(\mathbf{u})\} = \varphi(\mathbf{r}) + i\varphi'(\mathbf{r})$ .

Тогда для тонкого объекта можно записать приближение фазового объекта для проходящей волны:

<sup>1</sup> См. примечания на стр. 270 и 280. — Прим. ред.

$$\begin{aligned} \varphi(x, y) &= \exp\{-i\sigma[\varphi(x, y) - i\varphi'(x, y)]\} = \\ &= \exp\{-i\sigma(x, y) - \mu(x, y)\}, \quad (12.38) \end{aligned}$$

где функция поглощения  $\mu(x, y)$  является проекцией функции поглощения  $\mu(\mathbf{r})$  на направление падающего пучка.

Эту формулировку фазового объекта можно использовать как основу для приближенного метода общего рассмотрения поглощения при динамической дифракции, поскольку в методе слоев, который использовался для трактовки динамического рассеяния, основная форма взаимодействия вводилась именно таким путем.

Получим, например, форму коэффициентов поглощения, которые можно использовать для резких брэгговских отражений в случаях, когда отклонения от совершенной периодической структуры приводят к возникновению диффузного рассеяния. Подобно тому как это сделано в гл. 7, запишем проекцию распределения потенциала в виде

$$\varphi(x, y) = \bar{\varphi}(x, y) + \Delta\varphi(x, y),$$

где  $\bar{\varphi}(x, y)$  — усредненная периодическая структура. Для тонкого фазового объекта функция прохождения имеет вид

$$q(x, y) = \exp\{-i\sigma[\bar{\varphi}(x, y) - \Delta\varphi(x, y)]\}.$$

Резкие брэгговские отражения даются фурье-преобразованием вида

$$\langle \exp\{-i\sigma[\bar{\varphi}(x, y) + \Delta\varphi(x, y)]\} \rangle,$$

где угловые скобки  $\langle \rangle$  указывают периодическое среднее ансамбля по всем элементарным ячейкам. Поскольку  $\bar{\varphi}$  — периодическая функция, то можно записать

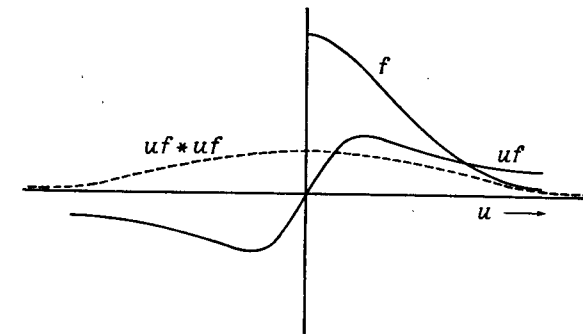
$$\exp\{-i\sigma\bar{\varphi}(x, y)\} \left\{ 1 - i\sigma\langle\Delta\varphi\rangle - \frac{1}{2}\sigma^2\langle\Delta\varphi^2\rangle + \dots \right\}. \quad (12.39)$$

По определению  $\langle\Delta\varphi\rangle$  равно нулю. Следовательно, в первом приближении

$$\begin{aligned} \exp\{-i\sigma\bar{\varphi}(x, y)\} \exp\left\{-\frac{1}{2}\sigma^2\langle\Delta\varphi^2\rangle\right\} = \\ = \exp\{-i\sigma\bar{\varphi}(x, y) - \mu(x, y)\}, \quad (12.40) \end{aligned}$$

где  $\mu(x, y) = \frac{1}{2}\sigma^2\langle\Delta\varphi^2\rangle$ .

Таким образом, эффективный коэффициент поглощения пропорционален среднеквадратичному отклонению от среднего потенциала. Эффективное значение структурной амплитуды, которое следует включить в  $n$ -волновые динамические расчеты, составляет  $\bar{\Phi}(u, v) - iM(u, v)$ , где  $\bar{\Phi}(u, v)$  является фурье-преобразованием  $\bar{\varphi}(x, y)$ , а  $M(u, v)$  — фурье-преобразованием  $\sigma^{-1}\mu(x, y)$ .



Фиг. 12.5. Схема, показывающая соотношение между функциями  $f(u)$ ,  $uf(u)$  и самосверткой  $uf(u)$ , где  $f(u)$  — амплитуда атомного рассеяния.

#### 12.5.4. Поглощение, связанное с тепловыми колебаниями

Для случая тепловых колебаний решетки  $\bar{\varphi}(x, y)$  включает усреднение по всем смещенным атомам, так что  $\bar{\Phi}(u, v)$  включает фактор Дебая—Валлера. Для каждого атома вклад в  $\Delta\varphi$  записывается с помощью ряда Тейлора как

$$\varphi_0(x + \varepsilon) = \varphi_0(x) + \varepsilon \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \dots,$$

где  $\varepsilon$  — смещение из среднего положения. Далее

$$\langle\Delta\varphi^2\rangle = \langle\varepsilon^2 4\pi^2 \{uf(u) * uf(u)\}\rangle. \quad (12.41)$$

На фиг. 12.5  $uf(u)$  и  $uf(u) * uf(u)$  сопоставляются с  $f(u)$ . Из фигуры видно, что по крайней мере для обычно рассматриваемых углов рассеяния мнимая компонента структурной амплитуды  $M(u, v)$  в общем будет спадать значительно медленнее в зависимости от  $|u|$ , чем часть  $\bar{\Phi}(u, v)$ , связанная с упругим рассеянием.

Значения для коэффициентов поглощения, рассчитанных в соответствии с (12.41), хорошо согласуются со значениями Холла и Хирша [174], которые использовали значительно отличающиеся приближения и модель Эйнштейна для тепловых колебаний, а также со значениями Холла [173], полученными при использовании многофононной модели Дебая. Дойль [118] вычислил значения для отражений 111 Al для электронов с энергией 40 кэВ при 300 К, приведенные в табл. 12.1.

В случае статических смещений атомов, связанных с дефектами или примесями, подходит тот же вывод, что и в случае тепловых колебаний. Обычно, чтобы сделать вклад от статических смещений пренебрежимо малым, можно предположить, что плотность дефек-

Таблица 12.1

Расчетные коэффициенты поглощения, связанные с плазмонным рассеянием (P), тепловым диффузным рассеянием (TDS) и одноэлектронным возбуждением (SE) для систематических отражений 111 Al при 40 кэВ (из работы Дойля [118])

Единицы: $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$				
g	$\mu^P$	$\mu^{\text{TDS}}$	$\mu^{\text{SE}}$	$\mu^{\text{полн}}$
000	1,448	0,667	0,235	2,350
111		0,591	0,053	0,644
222		0,440	0,047	0,487
333		0,288	0,038	0,326
444		0,165	0,029	0,194
555		0,081	0,020	0,101
666		0,032	0,013	0,045
777		0,007	0,008	0,015
888		-0,003	0,004	0,001

тов достаточно мала [175], но следует иметь в виду возможность возникновения иных условий, подобно тому как это имеет место, когда падающий интенсивный пучок электронов вызывает значительные повреждения в образце.

### 12.5.5. Поглощение, связанное с возбуждениями электронов

Хотя уравнения (12.38) — (12.41), может быть, не совсем приемлемы для квантовых процессов, тем не менее они дают представление о форме коэффициентов поглощения, которой следует ожидать в важных случаях. При возбуждениях плазмонов отклонения от среднего потенциала имеют длину волны порядка сотен ангстрем с незначительной или нулевой модуляцией периодом решетки. Соответственно вклад в  $M(u)$  ограничен брэгговским пиком при  $|u| = 0$ . Такая модель, как и более строгие теории, дает равномерное поглощение  $\mu_0^P (\equiv M^P(0))$ , обратно пропорциональное средней длине свободного пробега для возбуждения плазмона; она дается Ферреллом [134] в виде

$$\mu_0^P = \frac{1}{\Lambda} = \frac{\theta_E}{a_0} \int_0^1 \frac{xG^{-1}(x)}{x^2 + (\theta_E/\theta_c)^2} dx, \quad (12.42)$$

где обозначения такие же, как и для (12.28), за исключением того, что предельный угол рассеяния  $\theta_c$  равен  $0,74 (E_F/E)^{1/2}$ . Подобный член, связанный с поверхностными плазмонами, относительно мал

для толстых образцов, для которых члены, связанные с поглощением, становятся важными.

Возбуждения отдельных атомных электронов, включающие электроны внутренних оболочек, точно локализованы, в то время как на возбуждения, включающие внешние оболочки, будет влиять периодичность решетки<sup>1</sup>. Следовательно, можно ожидать, что соответствующая часть  $\mu(x, y)$  обнаружит периодичность решетки, а преобразование Фурье даст значения  $M(u)$  для всех брэгговских отражений. Значения, приведенные в табл. 12.1 для  $\mu_h^{\text{SE}}$  [значения  $M(h)$ ], были получены Дойлем при использовании простого приближения Хейденрейха [188]. Более сложные методы Уилана [394], Оцуки [325], Погани [340], Канди и др. [107] и Хэмфри и Уилана [220] дают во многом сходные результаты.

### 12.5.6. Значения коэффициентов поглощения

Данные табл. 12.1 и другие расчеты показывают, что для нулевого пучка отношение мнимой части структурной амплитуды, связанное с поглощением, к действительной части обычно составляет величину порядка 0,05 для легких элементов. Отношение это равно  $\sim 0,03$  для внутренних (первых) отражений, возрастает с увеличением угла рассеяния, а затем быстро спадает для больших углов. Однако очень малые или отрицательные значения  $\mu_h$ , связанные с тепловой диффузией, при больших углах, вероятно, ненадежны, и в них предположительно должны вводиться большие поправки, что связано с пренебрежением членами высших порядков в разложении (12.39) и с другими эффектами.

Для более тяжелых атомов отношения мнимой и действительной частей амплитуд рассеяния более значительны и составляют, например, около 0,10 для внутренних отражений кристаллов золота. Соответствующие данные для ряда элементов даны Хэмфри и Хиршем [219]<sup>2</sup>.

Когда требуется более высокая точность расчета коэффициентов поглощения, может стать важным учет более тонких деталей. Например, предположение, что любой коэффициент поглощения, выведенный, как в (12.40), для тонкого слоя, можно использовать при расчетах для толстого кристалла (или эквивалентные предположения в других методах), подразумевает, что отклонение от средней периодичности для одного слоя не скоррелировано для последующих слоев. Однако это не так. Можно привести доводы, подтверждающие, что соответствующая ошибка может не быть слишком

<sup>1</sup> Локализация возбуждений на атомных слоях приводит к эффекту Боррмана при дифракции электронов. — Прим. ред.

<sup>2</sup> См. также работу Мейер-Эмсен [G. Meyer-Ehmsen, Zs. Phys., 218, 352 (1969)]. — Прим. ред.

большой, но адекватное рассмотрение с учетом значительной протяженности фонона или дефекта решетки было бы очень сложным делом, и данный эффект уже нельзя будет представить с помощью простой картины функции поглощения.

Для конкретных образцов важными могут оказаться другие источники поглощения. Каули и Мэррей [90] показали, что в бинарных твердых растворах приводящее к диффузному рассеянию упорядочение атомов с точки зрения ближнего порядка может привести в некоторых случаях к заметным коэффициентам поглощения (гл. 17).

До сих пор мы касались только одного идеализированного случая влияния диффузного рассеяния на резкие брэгговские отражения. При сравнении с экспериментом следует принимать во внимание, что измерение максимума брэгговского отражения включает и некоторое тепловое диффузное рассеяние и — если не используется фильтр для отсева неупруго рассеянных электронов — большую часть плазмонного рассеяния. Для разных экспериментальных условий соответствующие коэффициенты поглощения будут различными. Это важно для правильного понимания электронно-микроскопических наблюдений, когда размеры апертуры и абберрации линз значительно влияют на кажущиеся эффекты поглощения.

## Формирование изображения в электронном микроскопе

### 13.1. Оптика электронного микроскопа

#### 13.1.1. Обычный просвечивающий электронный микроскоп

В обычном просвечивающем электронном микроскопе, в котором используются электромагнитные линзы, электронная пушка дает пучок электронов с энергией приблизительно от 20 кэВ до нескольких мегаэлектронвольт. Наиболее часто используется напряжение в 100 кэВ. Обычно освещение образца регулируется с помощью двух конденсорных линз. Эффективный размер источника порядка нескольких микрометров. Расходимость пучка на образце можно уменьшить вплоть до  $10^{-6}$  рад, однако для освещения большой интенсивности, которое необходимо для больших увеличений, расходимость может достигать  $10^{-2}$  рад, особенно если образец вводится в поле объективной линзы так, что переднее поле объектива действует как короткофокусный конденсор.

Начальная стадия увеличения объективной линзой определяет разрешение и контраст изображения, поэтому абберрации и апертура именно этой линзы рассматриваются подробно. Следующие две (или больше) линзы, промежуточная и проекторная, служат для получения желаемого интервала увеличения от нуля до примерно 1 000 000 раз.

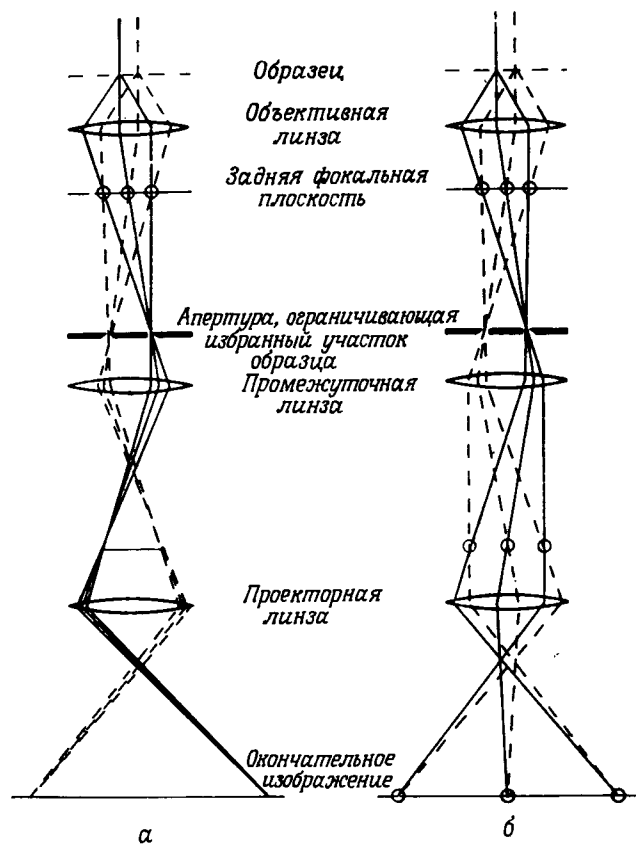
Хотя из-за векторной природы поля электромагнитная линза существенным образом отличается от стеклянной линзы, используемой в световой оптике, те различия, которые возникают при образовании изображения — вращение и вращательная абберрация изображения, — почти полностью устраняются электронно-оптической схемой. Для параксиальной схемы образования изображения, представляющей для нас наибольший интерес, рассмотрение по существу не отличается от аналогичной теории в световой оптике.

Наиболее важной представляется сферическая абберрация третьего порядка. Линзы с фокусным расстоянием от 2 до 3 мм имеют постоянную сферической абберрации обычно порядка нескольких миллиметров, что принципиально ограничивает разрешение до немногих ангстрем, хотя вплоть до настоящего времени



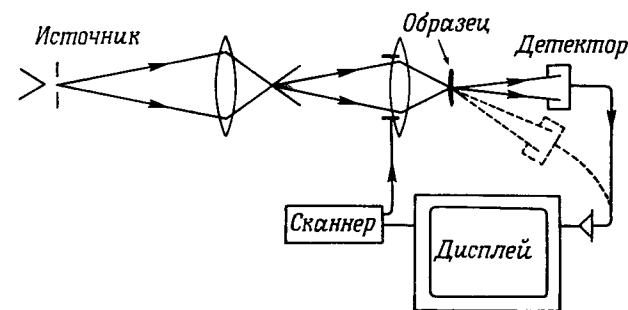
разрешение ограничивалось главным образом за счет нестабильности высоковольтной схемы электронной пушки и схемы питания электронных линз или за счет механической нестабильности. При работе астигматизм объективной линзы обычно корректируют путем настройки магнитного поля линзы электромагнитными стигматорами.

Существенное преимущество оптики электронного микроскопа — возможность сочетать дифракцию с получением изображения при использовании метода микродифракции. Это связано с возможностью легко и быстро менять фокусные расстояния электромагнитных линз. Фиг. 13.1, а показывает ход лучей в типичной увеличивающей системе с тремя линзами: объективной, промежуточной и проекционной, каждая из которых последовательно обеспечива-



Фиг. 13.1. Ход лучей в электронном микроскопе.

а — при получении сильно увеличенного изображения; б — при получении дифракционной картины от избранного участка образца — режим микродифракции.



Фиг. 13.2. Схема, показывающая действие просвечивающего сканирующего электронного микроскопа.

ет увеличение изображения. Картина дифракции Фраунгофера от объекта образуется в задней фокальной плоскости объектива, как было показано на фиг. 3.2. На фиг. 13.1, б фокусное расстояние промежуточной линзы увеличено так, что в плоскости предмета проекционной линзы вместо плоскости изображения объективной линзы получается изображение ее задней фокальной плоскости; с соответствующим увеличением оно проектируется на флуоресцирующий экран или на фотопластинку.

Если в плоскости изображения объективной линзы поместить малую апертуру, то в режиме увеличения она будет вырезать избранную область изображения (фиг. 13.1, а). Поскольку включение промежуточной линзы не влияет на отбор электронов, проходящих через апертуру, изображение, получающееся в режиме дифракции (фиг. 13.1, б), будет дифракционной картиной от избранного участка образца. Такая возможность микродифракции очень важна, особенно для кристаллических образцов, поскольку она позволяет коррелировать контраст изображения и дифракционные условия. На практике минимальная область, дифракционную картину от которой удается наблюдать, ограничена сферической aberrацией линзы до  $\sim 0,5$  мкм при энергии электронов 100 кэВ и, возможно, до 500 Å при энергии 1 МэВ.

### 13.1.2. Сканирующий просвечивающий электронный микроскоп

Кроме обычного просвечивающего электронного микроскопа с «фиксированным» пучком электронов для получения в основном таких же данных используется также сканирующий просвечивающий электронный микроскоп (СПЭМ). Принцип его действия показан на фиг. 13.2. Здесь короткофокусную линзу типа объективной используют для получения электронно-лучевого зонда малого

диаметра на уровне образца путем уменьшения малого яркого источника электронов, которым служит предпочтительно острие с холодной эмиссией. Этот тонкий электронный зонд сканирует по образцу в растре, подобном телевизионному, и избранную часть прошедшего пучка детектируют, получая сигнал, который затем высвечивает на экране катодной трубки увеличенное изображение объекта.

Прямое использование теоремы взаимности [93—96] показывает, что при одинаковой геометрии контраст изображения и разрешение СПЭМ должны в принципе оставаться такими же, как в обычном микроскопе. Крю и Уолл [105] показали, что на практике это именно так; они получили разрешение около 5 Å и наблюдали в сканирующем микроскопе, работающем при энергии ~ 20 кэВ, обычный контраст, связанный с дифракцией Френеля и Фраунгофера. Возможности СПЭМ при напряжениях 500 кэВ и выше были исследованы Каули и Стройником [92] и Каули [97].

СПЭМ имеет ряд потенциальных преимуществ особенно в отношении легкости детектирования прошедших и дифрагированных пучков, их анализа и действия с ними и возможности гибкого управления изображением путем изменения электрического сигнала — непосредственного результата действия микроскопа. Более того, если сканирование прекратить, то при дифракции в сходящемся пучке получается картина от участка почти такого же диаметра, что и предел разрешения микроскопа. Более подробное сравнение сканирующего и обычного электронных микроскопов с точки зрения эффективности сбора информации при рассеянии электронов можно найти в работе [280].

При исследовании толстых образцов СПЭМ имеет важное преимущество по сравнению с приборами с фиксированным пучком: разрешение в меньшей степени ограничено действием хроматической аберрации линз, дающих изображение, которая влияет на электроны, испытавшие многократное упругое рассеяние и, следовательно, имеющие большой разброс по энергиям [354].

### 13.2. Образование изображения

В электронном микроскопе можно наблюдать и регистрировать как изображение, так и дифракционную картину, что важно для изучения многих материалов. Это наводит нас на мысль о теории Аббе в форме, данной в гл. 3, как о наиболее полезном подходе к образованию изображения. Мы используем малоугловое приближение потому, что оно отличается простотой и ясностью и для используемого интервала ускоряющих напряжений применимо почти для всех условий эксперимента.

Пусть объект имеет функцию прохождения  $q(x, y)$ . Предположим, что поскольку падающий пучок можно аппроксимировать плоской

волной с единичной амплитудой, то волна, покидающая объект, будет иметь амплитуду  $q(x, y)$ . Тогда в задней фокальной плоскости объектива распределение амплитуды будет  $Q(u, v)$ , где  $u = x/f\lambda$  и  $v = y/f\lambda$ . Амплитуда в плоскости изображения дается как  $q(-x/M, -y/M)$ , где  $M$  — увеличение. Часто для удобства мы пренебрегаем множителем  $-M$  и, относя изображение обратно к плоскости предмета, предполагаем, что амплитуда изображения, даваемая идеальной линзой, будет равна  $q(x, y)$ , а интенсивность  $I(x, y) = |q(x, y)|^2$ .

Тогда влияние ограничений, накладываемых апертурой и аберрациями линзы, представляется изменениями амплитуды и фазы волны в задней фокальной плоскости; эти изменения можно описать как результат умножения на функцию оптического переноса. Влияние введения апертуры объективной линзы представляется умножением  $Q(u, v)$  на функцию апертуры  $A(u, v)$ , которая равна единице для  $(u^2 + v^2) < (u_0/2)^2$ . Тогда на изображение влияет свертка амплитуды с  $J_1(\pi u_0 r)/\pi r$ , подобно тому как это было в уравнении (3.5).

Дефокусировка линзы на величину  $\Delta$  представляется, как в уравнении (3.20), умножением  $Q(u, v)$  на фазовый множитель  $\exp\{\pi i \Delta \lambda (u^2 + v^2)\}$ . Влияние сферической аберрации линзы можно моделировать, вводя фазовое изменение в задней фокальной плоскости, пропорциональное  $(u^2 + v^2)^2$ , так что  $Q(u, v)$  умножается на  $\exp\{-1/2 C_s \lambda^3 (u^2 + v^2)^2\}$ . Следовательно, вводя эти важные ограничения процесса образования изображения, получаем распределение в задней фокальной плоскости в виде

$$Q(u, v) A(u, v) \exp\{i\chi\}, \quad (13.1)$$

где фазовый множитель

$$\chi = \pi \Delta \lambda (u^2 + v^2) - \frac{1}{2} C_s \lambda^3 (u^2 + v^2)^2. \quad (13.2)$$

Распределение амплитуды изображения имеет вид

$$\psi(x, y) = q(x, y) * J_1(\pi u_0 r)/\pi r * \mathcal{F} \exp\{i\chi\}, \quad (13.3)$$

а его интенсивность —  $\psi\psi^*$ . Этот результат верен для полностью когерентного излучения. Влияние сверток оценить трудно, за исключением некоторых простых случаев; они будут рассмотрены позже.

В электронной микроскопии низкого и среднего разрешения, которая все еще занимает основное место в исследованиях вплоть до настоящего времени, или для наиболее толстых образцов часто оказывается достаточным предположить классический случай некогерентного образования изображения, в котором фазовые соотношения различных членов уравнения (13.3) устраняются при сум-

мировании интенсивностей пучков, падающих в различных направлениях. Тогда вместо уравнения (13.3) можно взять выражение для интенсивности

$$I(x, y) = |q(x, y)|^2 * J_1(\pi u_0 r) / (\pi r)^2 * |\mathcal{F} \exp\{i\chi\}|^2. \quad (13.4)$$

Ограничение, накладываемое на разрешение апертурой, можно тогда оценить с помощью критерия Рэлея, как в уравнении (3.8). Функция интенсивности изображения последовательно свертывается с функцией размытия, связанной с влиянием апертуры и aberrации, как в уравнении (13.4), а затем с функцией размытия, связанной с хроматической aberrацией (возникающей из-за флуктуаций ускоряющего напряжения или тока объективной линзы или из-за разброса энергий при неупругом рассеянии). Если считать, что эти функции размытия приближенно гауссовы с полушириной соответственно  $d_A$ ,  $d_s$  и  $d_c$ , то из уравнения (2.62) видно, что функция полного размытия будет иметь полуширину  $d$ , которая дается выражением

$$d^2 = d_A^2 + d_s^2 + d_c^2. \quad (13.5a)$$

Пренебрегая влиянием хроматической aberrации, получаем оптимальное разрешение при  $d_A = d_s$  которое дается приближенно формулой

$$d = \frac{1}{2} \lambda^{3/4} C_s^{1/4}. \quad (13.5b)$$

### 13.3. Контраст для тонких образцов

#### 13.3.1. Приближение фазового объекта

В электронной микроскопии высокого разрешения обычно используют тонкие образцы, поскольку на изображениях толстых образцов накладывается много деталей и, кроме того, разрешение имеет тенденцию ухудшаться из-за эффектов многократного упругого и неупругого рассеяния.

Тонкие образцы можно рассматривать как тонкие фазовые объекты с незначительным поглощением. Для них функцию прохождения можно записать в виде

$$q(x, y) = \exp\{-i\sigma\varphi(x, y) - \mu(x, y)\}. \quad (13.6)$$

Использование проекций  $\varphi(x, y)$  и  $\mu(x, y)$  зависит от возможности пренебречь рассеянием электронной волны при дифракции Френеля. Если мы хотим добиться разрешения расстояния  $d$ , максимальная толщина образца не должна превышать величины

$$H_{\max} = d^2 / 2\lambda. \quad (13.7)$$

Для электронов с энергией 100 кэВ это дает  $H_{\max} = 1200 \text{ \AA}$  для разрешения в 10  $\text{\AA}$  и  $H_{\max} = 100 \text{ \AA}$  для разрешения в 3  $\text{\AA}$ .

Функция прохождения (13.6) выбрана в приближении фазового объекта, и, как было показано в гл. 3, контраст изображения можно создавать, используя дефокусировку, апертурные ограничения, aberrации линзы или применяя специальные методы, такие, как фазовый контраст Цернике. Метод Цернике и схожие с ним методы были успешно использованы в электронной микроскопии (см. [377]), но все же наиболее широко применяемые и общие методы включают дефокусировку.

Уравнение (13.3) можно брать за основу для расчетов с соответствующим фазовым множителем  $\chi$ . Однако есть несколько специальных случаев, позволяющих гораздо быстрее оценить природу контраста изображения.

В гл. 3 было показано, что если учесть влияние небольшого дефокусирующего расстояния и пренебречь aberrациями, то можно записать

$$I(x, y) = 1 - \frac{\Delta\lambda}{2\pi} \sigma \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) - \mu(x, y).$$

Это выражение предполагает малость величины  $\mu(x, y)$ , но не  $\sigma\varphi(x, y)$ .

Член, содержащий вторую производную — двумерная форма  $\nabla^2 \varphi$ . Используя уравнение Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho(x, y),$$

где  $\rho(x, y)$  — проекция распределения зарядовой плотности (как положительных, так и отрицательных зарядов), получаем

$$I(x, y) = 1 + 2\Delta\lambda\sigma\rho(x, y) - \mu(x, y). \quad (13.8)$$

Это приближение *спроектированной зарядовой плотности*. Для интерпретации изображений тонких кристаллов данное приближение исследовали и рассматривали Олпресс и др. [1], Анстис и др. [6] и Муди и Уорбл [309]. Оно имеет значительную область применения, но непригодно для высоких значений  $u$ ,  $v$ , когда, как следует из (13.2), член сферической aberrации преобладает над фазовым множителем<sup>1</sup>.

Для получения максимального контраста от тонких биологических образцов в течение многих лет практиковалась недофокуси-

<sup>1</sup> Другими словами, речь идет об ограниченном угловом растворе изображения. За пределами некоторого угла  $2\alpha_c$  сферическая aberrация заметно искажает фазовый контраст изображения, отвечающий отсутствию апертуры. — Прим. ред.

ровка объективной линзы с последующей интерпретацией изображения, как если бы этот контраст был связан лишь с процессом поглощения. Частичное обоснование такого подхода и сама основа методики получения оптимального разрешения и контраста от слабых фазовых объектов изложены в теории, предложенной Шерцером [349] и развитой Эйзенхандлер и Сигелем [123], Хейденрейхом и Хэммингом [190] и Эриксоном и Клугом [125] (см. также работу Каули [104]). Чтобы повторно получить их результаты, обратимся к выражению (13.1). Функция  $Q(u, v)$  для объектов, описываемых уравнением (13.6), имеет вид

$$\text{где } [\delta(u, v) + C(u, v) - iS(u, v)] * \mathcal{F} \{ \exp \{ -\mu(x, y) \} \}, \quad (13.9)$$

и

$$C(u, v) = \mathcal{F} [\cos \sigma\varphi(x, y) - 1]$$

$$S(u, v) = \mathcal{F} [\sin \sigma\varphi(x, y)].$$

Если считать, что  $\mu(x, y)$  — малая величина, то можно записать  $M(u, v) = \mathcal{F} \mu(x, y)$ , и тогда выражение (13.9) примет вид

$$Q(u, v) = \delta(u, v) + C(u, v) - M(u, v) - iS(u, v) - \\ - C(u, v) * M(u, v) + iS(u, v) * M(u, v). \quad (13.10)$$

### 13.3.2. Функция поглощения

Рассмотрим случай, когда функция поглощения  $\mu(x, y)$  возникает из-за того, что некоторые электроны рассеиваются, не давая вклада в изображение. Часть из них теряет много энергии в процессах неупругого рассеяния, так что их нельзя сфокусировать должным образом в плоскости изображения. Для электронов, потерявших от 10 до 20 эВ своей энергии в результате плазмонных возбуждений или возбуждений отдельных атомных электронов, хроматическая aberrация объективной линзы будет дефокусировать изображение так, что для этих электронов наилучшее разрешение, достижимое в электронных микроскопах с напряжением 100 кэВ, будет составлять от 10 до 20 Å. Такое расфокусированное изображение будет добавляться к изображению в фокусе, которое образуется упруго рассеянными электронами. Таким образом, на получение изображения деталей образца, размер которых превышает 20 Å, неупругое рассеяние не влияет. При получении изображения деталей, меньших 10 Å, неупруго рассеянные электроны будут давать медленно изменяющийся (с углом) фон, уменьшающий контраст. Это приведет к необходимости включить функцию поглощения при интерпретации изображения, возникающего благодаря упруго рассеянным электронам.

Главный вклад в поглощение дают электроны, которые рассеиваются на довольно большие углы, так что они либо отрезаются краями апертуры объектива, либо не фокусируются или смещаются под влиянием сферической aberrации. Это могут быть как упруго рассеянные электроны, так и электроны, неупруго рассеянные на тепловых колебаниях атомов или вследствие возбуждения атомных электронов. Для тонких образцов и не слишком больших апертур основной вклад в поглощение возникает за счет исключения упруго рассеянных электронов. На основании вывода функций поглощения для разупорядоченных материалов, проведенного Каули и Погани [91], Гринтон и Каули [171] показали, что в случае не слишком большой дефокусировки функцию поглощения можно записать в виде

$$\exp \left\{ -\frac{1}{2} \sigma^2 \langle (\Delta\varphi)^2 \rangle \right\}, \quad (13.11)$$

где  $\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle$  — среднеквадратичное отклонение от значения  $\varphi(x, y)$ , усредненное по длине разрешения. Можно показать, что это эквивалентно простому утверждению, что энергетические потери, связанные с использованием функции поглощения, должны равняться энергии, «срезаемой» апертурой. Среднее значение  $\mu(x, y)$ , полученное таким путем, порядка  $10^{-3} \text{Å}^{-1}$ , что значительно меньше среднего значения  $\sigma\varphi(x, y)$ .

Таким образом, введя функцию поглощения в  $q(x, y)$ , мы устранили до конца необходимость рассмотрения функции апертуры в выражении (13.1), а также дали определение  $\varphi(x, y)$  как среднего по разрешаемым расстояниям.

### 13.3.3. Приближение слабофазового объекта

Для достаточно тонких образцов, включающих легкие атомы, можно сделать дальнейшее упрощающее предположение:  $\sigma\varphi(x, y) \ll 1$ . Если, как обычно, атомы не разрешаются, то  $\varphi(x, y)$  есть проекция среднего внутреннего потенциала объекта и равно  $\Phi_0 H$ , где  $H$  — толщина образца. Тогда указанное условие можно переписать в виде

$$\frac{\pi}{\lambda E} \Phi_0 H \ll 1. \quad (13.12)$$

Для электронов с энергией 100 кэВ и средним потенциалом 10 В оно дает толщину образца, много меньшую 150 Å. Однако такое требование справедливо, лишь если образцы указанной толщины сравниваются с образцами, толщина которых равна нулю. Поскольку средним фазовым сдвигом всегда можно пренебречь, следует уточнить рассмотренное условие так, чтобы в (13.12)  $H$

представляло отклонение от средней толщины (или  $\Phi_0 H$  должно представлять отклонение произведения).

Если это условие выполняется, то выражение (13.10) можно упростить, опустив все степени  $\sigma\varphi$ , кроме первой, и тогда выражение (13.1) примет вид

$$Q'(u, v) = [\delta(u, v) - M(u, v) - i\sigma\Phi(u, v)] \exp\{i\chi\} = \\ = \delta(u, v) - M(u, v) \cos \chi + \sigma\Phi(u, v) \sin \chi - \\ - i\{\sigma\Phi(u, v) \cos \chi\}. \quad (13.13)$$

Интенсивность в плоскости изображения для centrosимметричной структуры запишется следующим образом:

$$[1 - \{\mu(x, y) * \mathcal{F} \cos \chi\} + \{\sigma\varphi(x, y) * \mathcal{F} \sin \chi\}]^2 + \\ + [\sigma\varphi(x, y) * \mathcal{F} \cos \chi]^2. \quad (13.14)$$

В этом выражении члены, включающие квадрат  $\sigma\varphi$ , считают пренебрежимо малыми, так что основной вклад в интенсивность изображения будет возникать от

$$Q'(u, v) = \delta(u, v) - M(u, v) \cos \chi + \sigma\Phi(u, v) \sin \chi. \quad (13.15)$$

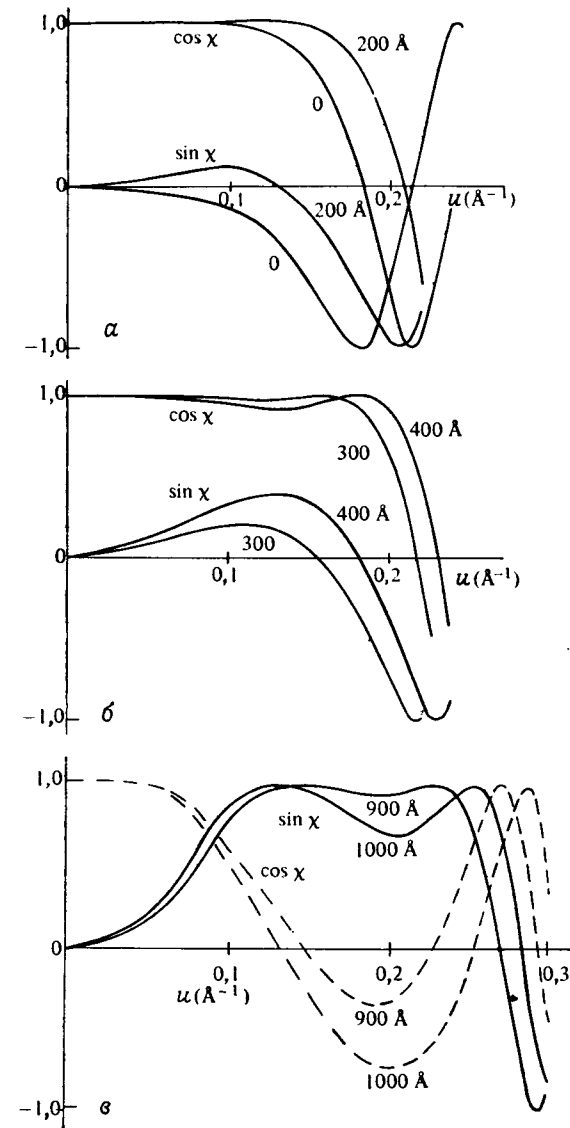
Фазовый множитель  $\chi$  дается выражением (13.2). Поскольку система обладает цилиндрической симметрией, можно использовать  $u$  как единственную радиальную координату и положить

$$\chi(u) = \pi\lambda\Delta u^2 - \frac{1}{2} C_s \lambda^3 u^4. \quad (13.16)$$

Член второй степени, связанный с дефокусировкой, добавляют к постоянному члену, связанному с абберацией, или вычитают из него в зависимости от направления дефокусировки. Форма функции  $\sin \chi$  для различных значений  $\Delta$  иллюстрируется фиг. 13.3. Из уравнения (13.15) видно, что вклад амплитуды дифрагированного пучка  $\Phi(u)$  в контраст изображения для определенного интервала значений  $u$  зависит от значения  $\sin \chi$ . Для значений  $\Delta$ , близких к показанным на фиг. 13.3,  $\sigma$ , значение  $\chi$  близко к  $\pi/2$ , а значение  $\sin \chi$  близко к единице в большом интервале значений  $u$ . В этом интервале вклады в интенсивность изображения от распределения потенциала будут такими же, как если бы функция проложения объекта была

$$q(x, y) = 1 - \sigma\varphi(x, y).$$

К этим вкладам следует добавить вклады от эффектов поглощения из формулы (13.15). Для малых значений  $u$ , когда отсутствуют вклады от члена, включающего  $\sin \chi$ , величина  $\cos \chi$  будет составлять



Фиг. 13.3. Значения функций  $\sin \chi(u)$  и  $\cos \chi(u)$  для  $\chi(u)$ , определяемых уравнением (13.16) для «расфокусированных» значений  $R$ .

а:  $R = 0$  и  $-200 \text{ \AA}$ ; б:  $R = -300$  и  $-400 \text{ \AA}$ ; в:  $R = -900$  и  $-1000 \text{ \AA}$ . Кривые приведены для электронов с энергией  $100 \text{ кэВ}$  и  $C_s = 1,8 \text{ мм}$ .

$\sim 1$  и соответственно возрастут вклады от члена поглощения уравнения (13.15).

Таким образом, для небольшого интервала значений дефокусировки  $\Delta$  будет иметь место оптимальный вклад от всех амплитуд рассматриваемых дифрагированных пучков, а интенсивность изображения будет составлять приблизительно  $1 - 2\sigma\varphi(x, y)$ . Из выражения (3.28) видно, что этот случай подобен случаю идеального фазового контраста Цернике. Оптимальное расстояние дефокусировки мы получим при подстановке  $d\chi/du = 0$  для  $\chi$ , приблизительно равно  $-2\pi/3$ ; оно составляет

$$\Delta = -\left(\frac{4}{3} C_s \lambda\right)^{1/2}. \quad (13.17)$$

Тогда оптимальный размер апертуры

$$u_{\text{макс}} = 1,51 C_s^{-1/4} \lambda^{-3/4}, \quad (13.18)$$

что соответствует минимальному разрешимому расстоянию образца

$$\Delta x = 0,66 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (13.19)$$

или  $\Delta x = 3,5 \text{ \AA}$  для электронов с энергией 100 кэВ и  $C_s = 1,8 \text{ мм}$ .

Форма функции интенсивности для такой оптимальной дефокусировки до некоторой степени оправдывает интерпретацию изображения с высоким разрешением от больших молекул (белков, вирусов) с помощью простой функции поглощения. Для большинства биологических образцов разрешение намного хуже, чем дает выражение (13.19); оно ограничено сильными радиационными повреждениями образца падающим пучком. Контраст возникает главным образом из-за использования относительно малых апертур объекта, и его следует считать скорее «поглощением». В любом случае представляется, что существует некоторая ограниченная область применимости (указанной) интерпретации изображения. Она дает основу для трехмерной реконструкции конфигурации малых объектов путем расчета на ЭВМ фурье-преобразований серии микрофотографий, полученных при различных углах падения электронного пучка (см. [113]).

Грубые оценки интервала применимости приближения слабофазового объекта [см. (13.6) и (13.12)] подтвердили Гринтон и Каули [171], которые провели подробные  $n$ -волновые расчеты интенсивностей изображения для моделей контрастированных биологических объектов, воспользовавшись вычислительными методами, изложенными в конце гл. 11.

В случаях когда приближение слабофазового объекта становится неприменимым, остается выбор расчета контраста изображения либо по полному выражению (13.10), либо на основе полного  $n$ -

волнового динамического расчета. Некоторые дополнительные приближенные выражения, которые могут оказаться справедливыми для несколько больших фазовых изменений, чем это допускается выражением (13.12), были выведены Каули [104]. Из этих выражений видно, почему более простые методы рассмотрения оказываются недостаточными.

### 13.3.4. Темнопольные изображения

Обычно считалось, что для темнопольных изображений, т.е. когда вклад прошедшего без отклонений падающего пучка отсутствует, интенсивность задается просто количеством рассеивающей материи в каждой точке объекта. Это правдоподобное приближение для изображений с низким разрешением, однако для картин с высоким разрешением, получающихся от тонких образцов, оно неприменимо. Покажем это для случая слабофазового объекта в соответствии с работой Каули [102].

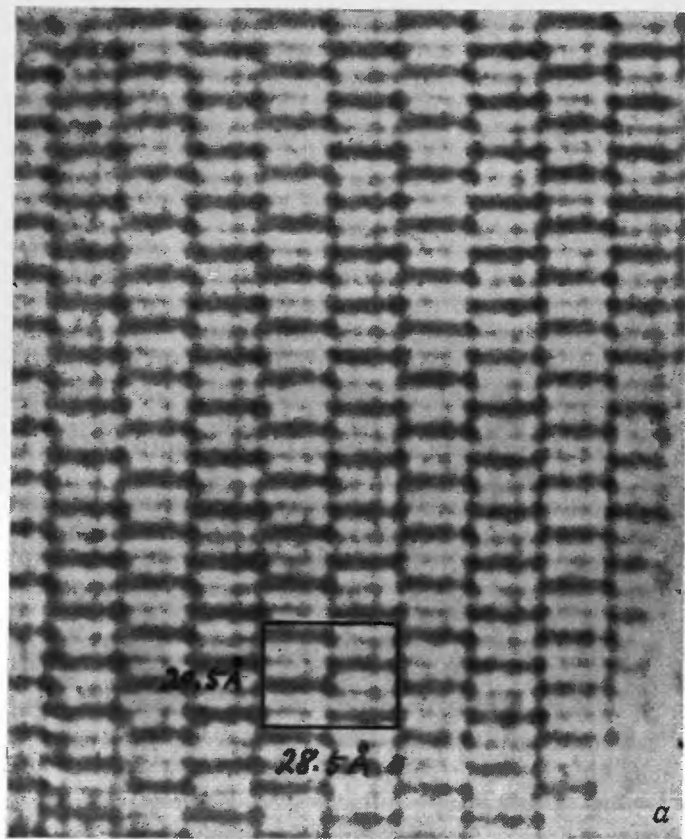
В идеальном случае, когда можно устранить только пучок, прошедший без отклонения, из выражения (13.13) необходимо вычесть дельта-функцию  $\delta(u, v)$ . Чтобы получить изображение, которое наилучшим образом можно интерпретировать непосредственно, нужно обеспечить постоянство функций  $\cos \chi$  и  $\sin \chi$  в большом интервале значений  $u, v$ . Из фиг. 13.3 видно, что лучше всего это достигается при  $\cos \chi \approx 1$  и  $\sin \chi \approx 0$ . Если допустить максимальное значение  $|\sin \chi| = 0,3$ , то получим оптимальное темнопольное изображение для дефокусировки, которая дается выражением  $\Delta_{\text{опт}}^2 = (0,61/\pi) C_s \lambda$  или  $\Delta \approx -300 \text{ \AA}$  для электронов с энергией 100 кэВ и  $C_s = 1,8 \text{ мм}$ . Тогда выражение (13.13) преобразуется к виду

$$Q'(u, v) = -i \{ \sigma (\Phi(u, v) - \Phi(0, 0)) - iM(u, v) \},$$

где  $\Phi(0,0)$  вычитается, поскольку эта часть амплитуды рассеянного излучения экранируется, когда мы «срезаем» прошедший пучок. Фурье-коэффициент нулевого порядка  $\Phi(0,0)$  должен равняться  $\bar{\varphi}$ , среднему потенциалу, который берется в области когерентного освещения. Следовательно, интенсивность темнопольного (dark-field) изображения дается выражением

$$I_{\text{ДФ}}(x, y) = \sigma^2 [\varphi(x, y) - \bar{\varphi}]^2 \quad (13.20)$$

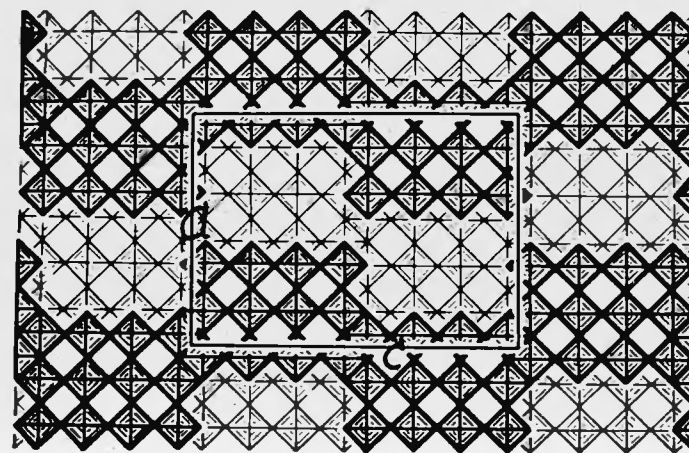
и определяется квадратом отклонения от среднего значения проектируемого потенциала. Таким образом, малое яркое пятно в изображении может представлять либо концентрацию атомов, либо полость в образце: синусоидальное изменение проектируемого потенциала приведет к получению изображения, имеющего псевдопериодичность в полпериода.



Фиг. 13.4. *a* — микрофотография с высоким разрешением от тонкой части кристалла  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ ; падающий пучок параллелен оси *b*.

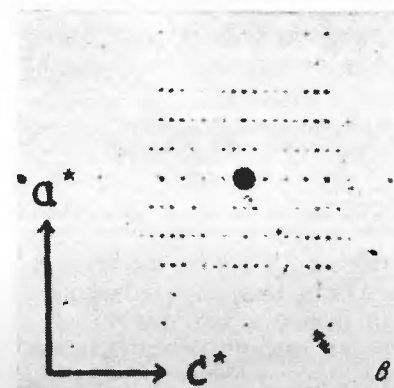
На этой проекции длина осей составляет:  $a=20,5$ ,  $c=28,5$  Å. (Согласно работе Иидзумы [225].)

Для удобства проведения эксперимента идеальный случай, при котором ограничивается только прошедший пучок, как правило, не используют. Значительно чаще заодно срезают и существенную часть рассеянного излучения. Тогда интенсивность темнопольного изображения уже нельзя описывать такими простыми формулами, как (13.20), и необходимо проводить тщательные расчеты в каждом отдельном случае (см. например, [181]). Когда приближение слабофазового объекта оказывается недостаточным, расчеты соответственно усложняются.



Фиг. 13.4. *б* — схема идеализированной структуры  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  (Согласно работе Уодсли [384]).

Заштрихованные квадраты показывают кислородные октаэдры, занятые атомами металла и расположенные на двух уровнях (соответственно темная и светлая штриховка).



Фиг. 13.4. *в* — точечная электронограмма от кристалла  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  с той же ориентацией, что и на фиг. 13.4. *a*.

### 13.4. Образование изображения кристаллических структур

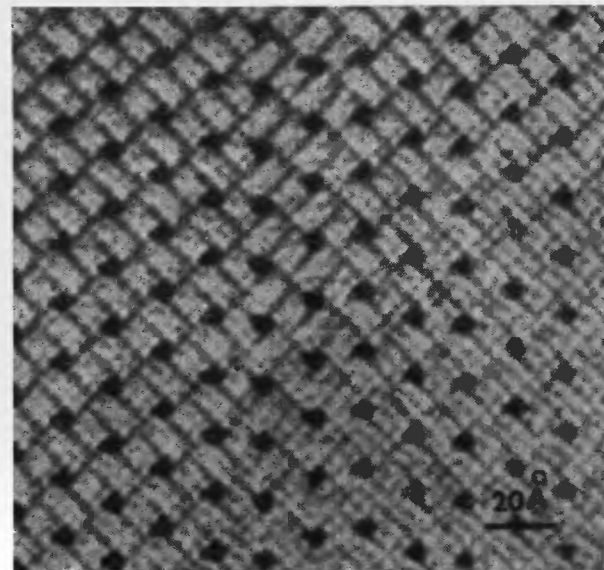
#### 13.4.1. Образование изображения тонких кристаллов

Для кристаллов, как и для аморфных материалов, приближение фазового объекта можно использовать при достаточно малых толщинах образца. Наиболее интересными будут условия, при которых падающий пучок параллелен главной оси кристалла, поскольку при этом проектируемый потенциал будет кратным проектируемому потенциалу для одной элементарной ячейки и оказывается возможным с достаточным разрешением наблюдать непосредственно кристаллическую структуру.

Конечно, в этом случае изменения проектируемой потенциальной функции и фазы электронной волны будут много больше, чем для аморфных материалов, поскольку пучок проходит через целый ряд атомов либо не будет пересекать ни одного атома. Следовательно, можно ожидать, что для очень малых толщин приближение слабофазового объекта окажется недостаточным.

Тем не менее изображения, полученные при условиях оптимальной дефокусировки, выведенных для слабофазовых объектов, дают очень хорошее представление о расположении атомов в кристаллах. Уеда и др. [378] получили изображения тонких кристаллов Сигексадекахлофталлоцианина, показывающие очертания отдельных молекул в проекции. Еще более удивительно изображение тонкого кристалла  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  (фиг. 13.4, а), полученное при недофокусировке порядка 900 Å и падающем пучке, параллельном направлению короткой оси *b* ромбической элементарной ячейки [225]. Сравнение с фиг. 13.4, б показывает прекрасную корреляцию между темными пятнами изображения и положениями металлических атомов. Положению, где находится один атом на элементарную ячейку, соответствует серое пятно. Если на проекции лежат близко два атома, на изображении наблюдается более темное пятно. Ясно очерченная конфигурация из двух рядов, состоящих из трех белых пятен, соответствует характерному расположению шести положений в решетке, не занятых атомами металла.

Для получения таких картин, которые можно интерпретировать как изображения кристаллических структур, следует соблюсти некоторые условия [100]. Падающий пучок должен быть направлен вдоль главной оси кристалла с точностью до долей градуса, что достигается использованием прецизионной гониометрической приставки для образцов. Толщина кристалла не должна превышать 100—200 Å (некоторые исключения приведены ниже). Микроскоп должен быть недофокусирован на величину, приблизительно равную оптимальной дефокусировке для слабофазового объекта (в данном случае 900 Å). Отклонения фокусного расстояния на величину свыше



Фиг. 13.5. Изображение с высоким разрешением части кристалла H —  $Nb_2O_5$  толщиной около 800 Å, на котором отчетливо видна структура как совершенных областей, так и областей с дефектами.

200 Å от этого оптимального значения приводят к изображениям, которые слабо или совсем не соответствуют структуре объекта.

Подобные результаты были получены для большого числа близких систем оксидов, образованных лежащими рядом прямоугольными блоками металлоксислородных октаэдров, образующих конфигурацию, подобную структурам типа  $ReO_3$ , включая различные оксиды титана и ниобия и оксид  $Nb_2O_5$  [226], а также некоторые оксиды ниобия и вольфрама и другие, обладающие сверхструктурами, основанными на структуре типа вольфрамовой бронзы [228, 229] (см. фиг. 13.6).

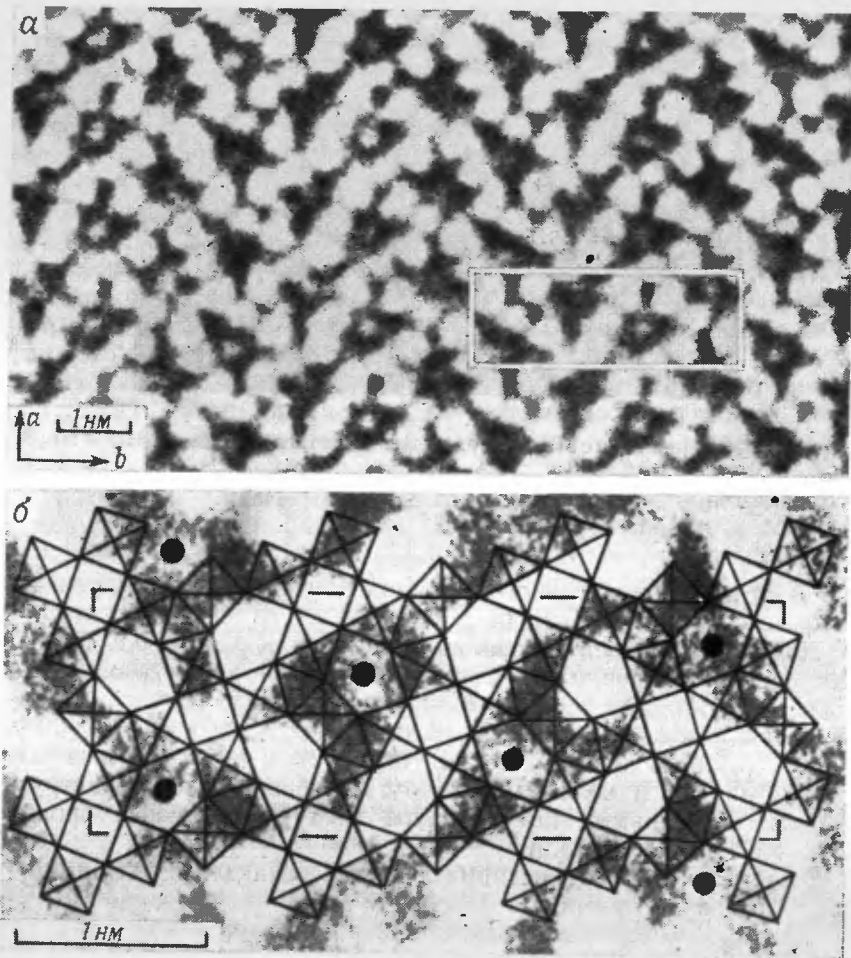
Этот метод также успешно был использован для изучения других оксидов и минералов [46, 227].

На фиг. 13.5 ясно разрешаются также и некоторые дефекты кристаллической структуры. Это наблюдение подчеркивает тот факт, что отдельные атомные группы кристаллической структуры с большой элементарной ячейкой дают почти такое же изображение, как и любая изолированная группа атомов, не образующая кристалла.

Для этих образцов электроны, выходящие из участка образца, ширина которого равна пределу разрешения, будут рассеиваться лишь колонками атомов, лежащих непосредственно над этим



участком. Кроме того, изображение, создаваемое этими электронами на фотопластинке, не включает интерференции с электронами, создающими любую другую область изображения. Следовательно, атомы правильной кристаллической решетки и атомы в дефектных участках будут изображаться одинаково четко.



Фиг. 13.6. Электронно-микроскопические изображения с высоким разрешением кристаллической структуры ниобиево-вольфрамового оксида с тетрагональной структурой типа вольфрамовой бронзы.

В части б схематическое изображение содержимого элементарной ячейки наложено на ее электронно-микроскопическое изображение, чтобы показать их совпадение. Черные точки представляют линии атомов металла и кислорода, лежащих внутри пятиугольных каналов, проходящих сквозь структуру.

Таким образом, получение изображений кристаллов с большим разрешением предоставляет большие возможности для изучения структур и дефектов более сложных стабильных кристаллов. В то же время широкие исследования с меньшим разрешением, особенно исследования Олпресса и его сотрудников (см. [2]), дали важную информацию относительно принципов упорядочения и процессов, происходящих в нестехиометрических системах оксидов.

Остается задача дать способ расчета наблюдаемого контраста таких изображений. Требование, согласно которому размытие дифракционной картины Френеля от волны должно быть меньше, чем разрешимое расстояние, удовлетворяется в том смысле, что толщины кристаллов согласуются с требованиями выражения (13.2). Однако условие, согласно которому  $\sigma\varphi(x, y) \ll 1$ , явно не удовлетворяется, поскольку, как показывает расчет, для тех кристаллов, изображения которых показаны на фиг. 13.4—13.6, разницы в значениях  $\sigma\varphi$  для точек, находящихся в нескольких ангстремах друг от друга, может быть  $5\pi$  или больше.

#### 13.4.2. Расчет изображений кристаллов

Чтобы подробно рассмотреть процесс образования изображения, распределение интенсивности изображения кристаллической решетки можно рассчитать с любой желаемой степенью точности, проводя  $n$ -волновые динамические расчеты, как было показано в гл. 10 и 11. Это позволяет получить амплитуды дифрагированных пучков и использовать их в качестве коэффициентов ряда Фурье, модифицированных фазовыми и амплитудными множителями, учитывающими влияние дефокусировки, сферическую абберрацию и ограничения, накладываемые апертурой. Для больших элементарных ячеек, изучавшихся в вышеупомянутых работах, число одновременно дифрагирующих пучков, которые должны учитываться при расчетах, может оказаться очень большим, вплоть до нескольких сотен, как показано на фиг. 13.4, в.

Олпресс и др. [1] и Анстис и др. [6] обнаружили строгое соответствие между расчетами и измерениями распределений интенсивности одномерного ряда полос, полученных от кристаллов  $W_4Nb_{26}O_{77}$ , наклоненных таким образом, что основной вклад в изображение получался от одного-единственного ряда отражений, хотя в этом исследовании в расчеты включалось до 435 пучков.

Использование таких расчетов для двумерных изображений было сделано Линчем и О'Кифом [295], О'Кифом [328] и Фейесом [131]. Фейес получил расчетные изображения, которые прекрасно соответствовали набору электронно-микроскопических снимков, полученных для ряда значений дефокусировки  $-\Delta_1, -\Delta_2, \dots, 0, +\Delta_{n-1}$ ,

+  $\Delta_n$  как для  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  (фиг. 13.4), так и для тетрагональной вольфрамовой бронзы (фиг. 13.6).

Такие расчеты всегда трудоемки и отнимают много машинного времени. Перспектива использования подобных расчетов на основе метода проб и ошибок для интерпретации контраста, получаемого от кристаллических структур или дефектов, когда положения атомов известны неточно, связана с огромными трудностями. Поэтому важно разработать относительно простые приближения, которые могли бы служить грубым ориентиром для определения природы контраста, ожидаемого от конкретной структуры.

Одно из таких приближений предложили Каули и Иидзима [100]; можно также использовать и приближенные выражения, полученные Каули [102—104]. При этом предполагается, что для высокого пика проектируемого потенциала интенсивность изображения уже не будет линейно возрастать с величиной  $\sigma\phi(x, y)$ , а с ростом максимального значения  $\sigma\phi(x, y)$  будет стремиться с возможными слабыми флуктуациями к некоторому постоянному предельному значению.

Отсюда следуют два вывода, которые противоречат приближению слабофазового объекта. Контраст темных пятен, связанный с рядами атомов, параллельных пучку, при увеличении толщины кристалла должен сначала возрастать, а затем стать постоянным (независимо от общего поглощения). Кроме того, неразрешенная пара таких рядов должна давать приблизительно удвоенный контраст по сравнению с контрастом, который дал бы один ряд. Оба эти предсказания согласуются с экспериментальными наблюдениями.

Однако известны некоторые экспериментальные исследования, проведенные на более толстых кристаллах оксидов, когда использование одного только приближения фазовой решетки оказывалось явно недостаточным. В некоторых случаях, когда хорошее изображение типа «амплитудного объекта» получали при оптимальной дефокусировке для тонких областей кристалла (до 150 Å), ориентированного таким образом, чтобы пучок был почти параллелен оси кристалла, изображение с хорошим амплитудным контрастом наблюдали также для толщин в интервале 700—1000 Å, но не для толщин от 150 до 700 Å [132]. Именно в такой области высоких толщин кристалла была получена фиг. 13.5.

Такой контраст для толстых кристаллов, по-видимому, объясняется особой природой динамических эффектов при дифракционных условиях, имеющих место для высокосимметричных кристаллов, и существованием определенных соотношений между структурными амплитудами и ошибками за счет возбуждения.

### 13.4.3. Полосы решетки для толстых кристаллов

Самым ранним и в течение ряда лет не терявшим своего значения было исследование периодичностей кристаллической решетки, проведенное Менгером [301], который наблюдал параллельные наборы близких к синусоидальным полос, соответствующих интерференции прошедшего пучка с одним из дифрагированных пучков. Такие полосы могут быть получены при дифракционных условиях, аппроксимирующих классический случай двух пучков, хотя подобные полосы получались и в условиях  $n$  пучков, когда вклады других пучков в изображение «срезались» апертурой объективной линзы или из-за недостаточного разрешения.

Для идеального случая двух пучков амплитуды прошедшего и дифрагированного пучков на выходной поверхности плоскопараллельного кристаллического слоя даются уравнениями (8.27) — (8.29) или, согласно Каули [77], для симметричного случая, когда  $\theta_0 = \theta_h$ ,

$$\Psi_0 = \exp \left\{ -i\sigma H \Phi_0 - H \mu_0 + \frac{1}{2} i \zeta_h H \right\} \left[ \cos WH - \frac{i\pi \zeta_h}{W} \sin WH \right], \quad (13.21)$$

$$\Psi_h = \exp \left\{ -i\sigma H \Phi_0 - H \mu_0 - \frac{1}{2} i \zeta_h H \right\} \left[ 2\pi i \sigma \Phi_h \frac{\sin WH}{W} \right]. \quad (13.22)$$

где мы положили

$$\Phi_0 = \Phi(0, 0, 0); \quad \mu_0 = \mu(0, 0, 0)$$

и

$$W = 2\pi\sigma\Phi_h(1 + \omega^2)^{1/2}. \quad (13.23)$$

Распределение интенсивности для сфокусированных полос дается выражением

$$I = \psi\psi^*, \quad \text{где } \psi(x) = \Psi_0 + \Psi_h \exp \left\{ \frac{2\pi i h x}{a} \right\}. \quad (13.24)$$

Тогда

$$I(x) = \exp \left\{ -2\mu_0 H \right\} \left[ 1 + \left( \frac{2\omega}{1 + \omega^2} \right) \sin^2(2\pi\Phi_h H \sigma \sqrt{1 + \omega^2}) \cos \frac{2\pi h x}{a} + \frac{1}{(1 + \omega^2)^{1/2}} \sin(4\pi\sigma\Phi_h H \sqrt{1 + \omega^2}) \sin \frac{2\pi h x}{a} \right]. \quad (13.25)$$

При брэгговском угле это сводится к выражению

$$I(x) = \exp \left\{ -2\mu_0 H \right\} \left[ 1 + \sin(4\pi\sigma\Phi_h H) \sin \frac{2\pi h x}{a} \right],$$

или, с учетом поглощения в явной форме,

$$I(x) = \exp\{-2\mu_0 H\} \left[ 1 - \sin(4\pi\sigma\Phi_h H) \cos 2\pi \left( \frac{hx}{a} - a \right) \right], \quad (13.26)$$

где  $2\pi a = \arctg(\sigma\Phi_h/\mu_h)$ .

Если предположить, что  $\Phi_h \gg \mu_h$ , то фазовый угол  $2\pi a$  составит приблизительно  $\pi/2$ . Тогда изображение будет состоять из синусоидальных полос с максимумом интенсивности на четверти расстояния между атомными плоскостями. Контраст полос меняется синусоидально в зависимости от толщины  $H$ . Когда значение величины  $4\pi\sigma\Phi_h H$  проходит через  $\pi$ , контраст становится равным нулю, после чего он обращается.

Более общие случаи, включающие отклонения от точного условия Брэгга, подробно изучили Хашимото и др. [180]. Они показали, что для изменяющихся  $\zeta_h$  и  $H$  полосы перестают быть параллельными плоскостям решетки, что иногда создает ошибочное впечатление о том, что это может быть связано с дефектами в кристаллической структуре. В самом деле, из уравнения (13.25) видно, например, что при больших  $\omega$  распределение интенсивности дается выражением

$$1 + \frac{2}{\omega} \sin \zeta_h H \sin 2\pi \left( \frac{hx}{a} + \frac{\zeta_h H}{2\pi} \right),$$

куда входит, фазовый множитель благодаря которому полосы смещаются на величину, зависящую как от  $\zeta_h$ , так и от  $H$ .

Для симметричного случая двух пучков неточная фокусировка или сферическая абберация не обязательно изменяет изображение, поскольку фазовый множитель  $\chi$  будет одинаков для обоих пучков. Это обстоятельство позволяет легче обнаружить полосы, но одновременно может привести к не всегда справедливой точке зрения о том, что в таком случае получение изображения кристаллической решетки уже не накладывает строгих требований на качество прибора, поскольку «разрешение полос» обычно лучше, чем разрешение по точкам.

Включение более чем одного пучка в систематический ряд отражений приводит к более сложному профилю интенсивностей полос и более сложному изменению этого профиля в зависимости от толщины и ориентации кристалла и дефокусировки. Ранние расчеты, относящиеся к профилю таких полос, выполнили Ниерс [320] и Мияке и др. [306]. Более сложные  $n$ -волновые расчеты, относящиеся к изображению кристаллов с высоким разрешением, сделали Олпресс и др. [2] и Анстис и др. [6].

Искажения кристаллической структуры, связанные с дислокациями, ошибками упаковки и другими дефектами, сказываются на величинах ошибок возбуждения и эффективных толщин и соот-

ветственно на относительном положении полос и расстояниях между ними. Такие эффекты наблюдались, например, при получении изображений полос с высоким разрешением, соответствующих плоскостям (111) кремния и германия [329, 330, 334, 335]. Интерпретация изображений с точки зрения двухволновой теории дифракции [59] подтвердила выводы, сделанные на основе более ранних методов [77, 180], о том, что особенно в симметричных двухволновых условиях соотношение между положениями полос и положениями плоскостей решетки не является простым, как это можно видеть из выражений (13.25) и (13.26), и что непосредственная интерпретация конфигурации полос с помощью дефектной структуры редко оказывается возможной.

Иной тип явлений возникает при прохождении коротких волн через кристаллы, наложенные друг на друга. Два кристалла с одинаковой периодичностью, но слегка отличными ориентациями или два кристалла со слегка отличными периодичностями дают муаровое изображение (фазовый контраст), подобное тому, что возникает при прохождении видимого света через два крупных объекта, наложенных друг на друга (амплитудный контраст). Интенсивности муаровых картин для двухволнового случая рассмотрели Хашимото и др. [180] и Каули [77].  $n$ -волновую трактовку для предельного случая, когда оба кристалла очень тонкие, дали Каули и Муди [78, 79].

#### 13.4.4. Получение изображения кристаллов из разрешения решетки

Если интерференции дифрагированных пучков с прошедшим пучком или между собой препятствует ограничение, накладываемое апертурой объективной линзы, или если при данных условиях эксперимента разрешение микроскопа недостаточное, изменение интенсивности прошедшего пучка на светлосильном изображении будет зависеть от положения. На темнопольных изображениях, полученных от отдельных дифрагированных пучков, от положения будет зависеть изменение интенсивности дифрагированных пучков. Совершенные плоскопараллельные кристаллы (однородной толщины) не будут давать контраста, однако любой дефект, изгиб или изменение толщины кристалла могут привести к его возникновению.

Используя описанную в предыдущих главах  $n$ -волновую теорию дифракции, можно подробно рассчитать изменение интенсивности изображения, соответствующее любому из этих возмущений или их комбинации. В подходящих случаях можно использовать колонковое приближение. Для непериодических объектов можно использовать и более общие методы, рассмотренные выше (разд. 11.5). Однако для большинства случаев даже очень грубого

указания на тип и масштаб изменений интенсивности уже достаточно для характеристики интересующего нас эффекта; в таком случае можно использовать самое простое подходящее к данному случаю приближение. Как правило, это двухволновое приближение, если нет явных указаний на наличие многоволнового рассеяния.

Расчет интенсивности прошедшего и дифрагированного пучков в зависимости от толщины кристалла и его ориентации в двухволновом приближении приводился в гл. 9. В первом приближении этот расчет дает объяснение многим наблюдениям, касающимся толщины полос и экстинкционных контуров в светлопольной и темнопольной электронной микроскопии.

Контраст, получающийся от кристаллических дефектов, находят с помощью колонкового приближения, как было описано в гл. 10. Чтобы проследить влияние полей деформации или локальных нарушений на интенсивности, мы подставляем в уравнения (10.32), (10.33) или (в  $n$ -волновом случае) в уравнение (10.35) последовательные изменения смещений решетки в каждой колонке.

Накоплен большой опыт и эмпирические данные относительно электронной микроскопии протяженных кристаллических дефектов, а их рассмотрение проводится на основе двухволновой, а в некоторых случаях и  $n$ -волновой динамических теорий. Ввиду весьма широкой области применения наблюдений такого рода и все возрастающего интереса к этой области она послужила предметом ряда монографий [3, 195] и обзорных статей. Мы не пытаемся воспроизвести здесь указанные материалы, а ограничимся лишь несколькими вопросами, представляющими более широкий и теоретический интерес. Некоторые результаты, полученные для протяженных дефектов, будут упомянуты в гл. 18.

### 13.5. Высоковольтная микроскопия

При возрастании ускоряющего напряжения или размера элементарной ячейки кристалла двухволновое приближение становится все менее надежным. В любом из этих случаев число дифрагированных пучков, интенсивность которых сравнима с интенсивностью основных двух пучков, становится все более значительным. Даже в отсутствие несистематических взаимодействий систематические взаимодействия приобретают все более важное значение.

Путем учета переноса энергии от одной блоховской волны к другой такое положение для простых металлов при увеличении ускоряющего напряжения проанализировали Хэмфри и др. [222]. Их расчеты показали, что для низких напряжений самые сильные дифракционные эффекты наблюдаются тогда, когда удовлетворяется условие Брэгга для сильного отражения, т.е. хорошо выполняется приближение двух чистых пучков. С возрастанием толщи-

ны кристалла становятся заметными эффекты аномального прохождения, описанные в гл. 9. Картины конфигурационных контуров обнаруживают максимальное прохождение при условиях брэгговского отражения предпочтительно для второй блоховской волны. При увеличении ускоряющего напряжения (около 250 кэВ для отражения 111 Au или 600 кэВ для Cu) возрастающая сила других отражений увеличивает значение других блоховских волн. Максимальную интенсивность прошедшего излучения можно найти для симметричной ориентации, когда падающий пучок параллелен плоскостям решетки с малыми индексами. Тогда два пучка  $\pm h$  с уменьшенными ошибками возбуждения комбинируются и в результате сильнее взаимодействуют с падающим пучком, чем мог бы каждый из них в отдельности; таким образом, получается максимальное прохождение для толстых кристаллов. Для напряжений порядка мегавольт ориентация, отвечающая максимальному взаимодействию и максимальному прохождению, может привести к любой из большого числа возможностей при изменении относительных структурных амплитуд и ошибок возбуждения.

В общем случае для очень высоких напряжений число одновременных отражений настолько велико, что рассмотрение с помощью блоховских волн невыгодно, а расчет интенсивностей оказывается очень трудоемким. Приближение фазового объекта корректно для предельного случая бесконечного напряжения, но в мегавольтной области все еще ограничено очень тонкими кристаллами. Берри [20] и Берри и Маунт [21], исходя из приближения фазового объекта, разрабатывают эту идею дальше, что позволяет установить связь с полуклассической теорией каналирования (гл. 14). Теорию рассеяния можно сформулировать на основе того, что падающие электроны проходят почти параллельно плоскостям или рядам атомов, и, рассматривая движение только в направлениях, перпендикулярных данному пучку, можно проследить осцилляцию или спиральный путь электронов в потенциальных полях этих плоскостей или атомных рядов. При этом можно рассмотреть различные квантованные, прочно или слабо связанные орбитали электронов и проследить эффекты поглощения на каждой из них [244].

### ЗАДАЧИ

1. Из выражений (13.14) и (13.15) определить изменение контраста и положения полос от решетки в двухволновом приближении как функцию толщины кристалла и ошибки возбуждения для случая, когда поглощение отсутствует (ср. с работой Хашимото и др. [180]).

2. Эффекты неупругого рассеяния будут понижать контраст полос, связанных с толщиной кристалла. Фононное рассеяние дает незначительный контраст, а вклад плазмонного рассеяния, хотя оно проявляет сильные динамические эффекты, все же будет де-

фокусироваться хроматической aberrацией линзы. Считая, что средняя энергетическая потеря составляет 20 эВ, константа хроматической aberrации  $C_c = 2$  мм, а потеря разрешения определяется формулой  $\Delta r = C_c \alpha \Delta E/E$  ( $E = 100$  кэВ), найти потерю контраста полос, связанных с толщиной, для отражения  $200 \text{ MgO}$  с периодичностью  $200 \text{ \AA}$ . Как это повлияет на получение коэффициентов поглощения для интенсивностей полос, связанных с толщиной кристалла? Какие другие факторы вызовут ошибки в коэффициентах поглощения, полученных таким путем?

3. Совершенный кристалл имеет плоские грани и однородную толщину всюду, за исключением небольшого прямоугольного выступа на поверхности высотой  $20 \text{ \AA}$ . Если считать, что электроны обладают энергией  $100$  кэВ, средним внутренним потенциалом  $\Phi_0 = 20$  В и что амплитуда отражения  $h$  составляет  $10$  В, найдите контраст изображения выступа, когда

а) сильные дифрагированные пучки отсутствуют, а микроскоп соответствующим образом расфокусирован;

б) отражение  $h$  соответствует точному брэгговскому углу отражения. (Использовать колонковое приближение и найти светлоспольное и темнопольное изображения, предполагая, что периоды решетки не разрешаются.)

## К-линии и каналирование

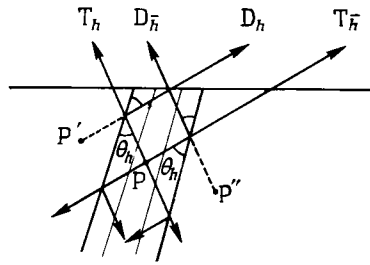
### 14.1. Линии Косселя

#### 14.1.1. Геометрия линий Косселя

Дифракционные картины от монокристаллов, полученные в сходящемся пучке и представляющие собой наборы линий, наблюдались в рентгеновских лучах, электронных пучках и других излучениях при разнообразных экспериментальных условиях. В дифракционных картинах, которые получены с помощью рентгеновских лучей, излученных внутри монокристалла, образуются *линии Косселя*. Почти аналогичные *линии Кикучи* образуются, когда электроны, диффузно и неупруго рассеянные в кристалле, дифрагируют в кристалле. Эти и все другие похожие типы картин, обсуждаемые в данной главе, мы назовем в общем как *картины К-линий*.

В 1934 г. в первоначальных наблюдениях Косселя и др. [262] и ранее, в 1922 г., в отчасти спорной работе Кларка и Дьюэйна [55] антикатод в рентгеновской трубке был сделан из монокристалла. Характеристические рентгеновские лучи, возбужденные падающим электронным пучком, дифрагировали затем в кристалле, давая картину линий Косселя на фотопластинке. Картину, полученную Фогесом [383] в 1936 г. от монокристалла меди, позднее воспроизвел Джеймс [232]. Аналогичные картины, но с использованием не электронов, а рентгеновских лучей для возбуждения флуоресцентного рентгеновского излучения в кристалле получал Боррман [38]. Во всех этих случаях картины наблюдали с той же стороны кристалла, на которую падали электроны или рентгеновские лучи, но с тонким кристаллом возможна также геометрия на прохождение.

Геометрию картины с линиями можно понять из рассмотрения дифракции лучей, исходящих из точечного источника в кристалле, как показано на фиг. 14.1. При излучении из точки Р некоторое направление лучей составит брэгговский угол  $\theta_h$  с определенным набором плоскостей, в результате, помимо прошедшего луча  $T_h$ , возникнет дифрагированный луч  $D_h$ . Совокупность всех направлений  $T_h$ , в которых интенсивность уменьшается за счет дифракционного процесса, будет представлять собой конус, половина угла раствора которого равна  $\pi/2 - \theta_h$  и ось которого перпендикулярна дифракционным плоскостям. Совокупность всех дифра-



Фиг. 14.1. Схема, поясняющая образование картин линий Косселя с излучением, возбужденным в точке P в кристалле.

гированных пучков  $D_h$  образует аналогичный конус направлений с увеличенной интенсивностью и с противоположно направленной осью. Пересечения этих конусов с плоской фотопластинкой или пленкой будут иметь вид эллипсов, парабол или гипербол. Расчет геометрии картин см. в работе [373].

Из фиг. 14.1 видно, что будет также возникать отражение  $\bar{h}$  с противоположной стороны атомных плоскостей, давая прошедший луч  $T_{\bar{h}}$ , параллельный  $D_h$ , и дифрагированный луч  $D_{\bar{h}}$ , параллельный  $T_h$ , благодаря этому будет существовать тенденция к компенсации избытка или недостатка интенсивности, которые обусловлены дифракцией от плоскостей  $h$ . Действительно, если рентгеновские лучи с равной интенсивностью возбуждаются во всех точках внутри кристалла, то мы видим, что избыток интенсивности, обязанный  $D_h$ , будет прямо погашаться проходящим излучением от такой точки, как  $P'$ . Согласно положениям простой кинематической дифракции или двухволновой динамической трактовки без поглощения, сумма прошедших и дифрагированных пучков в любом направлении будет всегда одна и та же и линии Косселя не будут показывать никакого контраста. Чтобы предсказать что-то похожее на наблюдаемый черно-белый контраст линий, мы должны использовать динамическую теорию с поглощением.

#### 14.1.2. Динамическая теория интенсивностей линий Косселя

На первый взгляд динамическая теория для любого точечного источника внутри кристалла, излучающего сферическую волну, кажется невероятно трудной. Однако Лауэ [282] показал, как упростить проблему с помощью принципа взаимности (гл. 1). Согласно этому принципу, амплитуда в точке A, сильно удаленной от кристалла, когда точечный источник B находится в кристалле, будет равна амплитуде в том же положении B внутри кристалла, когда точечный источник находится в точке A.

Поэтому проблема вычисления картины Косселя точно такая же, как и проблема вычисления волнового поля в кристалле, возбуждаемого плоской падающей волной. Так как картины Косселя образуются независимым характеристическим излучением от атомов, распределенных во всем объеме кристалла, интенсивность волнового поля в кристалле, возбужденного падающей плоской волной, суммируется для всех положений излучающих атомов. Это можно сделать с помощью теории дифракции, как предлагал Лауэ [282] и позже Захариасен [401], Хирш [194], Като [248] и др.

Запишем поляризуемость кристалла

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi'(\mathbf{r}) + i\psi''(\mathbf{r}), \quad (14.1)$$

где мнимая часть добавляется для учета поглощения. Как действительная, так и мнимая части являются периодическими и имеют коэффициенты Фурье, обозначенные соответственно через  $\Psi_h'$  и  $\Psi_h''$ . Для кристалла, имеющего более чем один тип атомов, эти коэффициенты не обязательно одинаковы, потому что отношение коэффициентов поглощения для разных атомов может сильно отличаться от отношения их амплитуд упругого рассеяния. Распределение атомов, испускающих характеристическое излучение, также будет другим; запишем его как

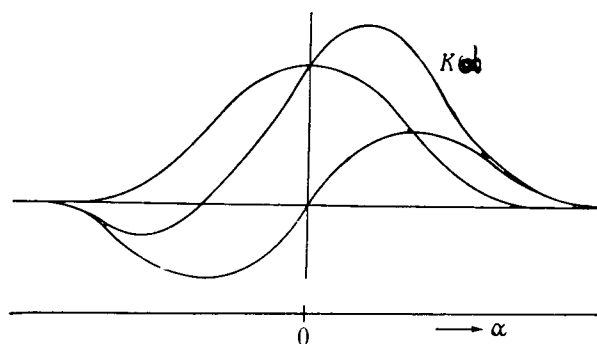
$$\xi(\mathbf{r}) = \sum_h \xi_h \exp\{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}\}. \quad (14.2)$$

Выражение интенсивности  $K_\alpha$  для линии Косселя в виде функции отклонения от угла Брэгга  $\alpha = 2(\theta_B - \theta) \sin 2\theta_B$  имеет сложный вид. Оно упрощается, если мы будем считать, что линии Косселя возбуждаются в кристалле, толщина которого мала по сравнению с рентгеновскими экстинкционными расстояниями; упрощается оно и при рассмотрении симметричного случая, когда  $h$  и  $\bar{h}$  составляют равные углы с выходной поверхностью. Тогда, следуя Каули [84], получим

$$K_\alpha \sim \left[ \xi_0 + \frac{K^2 a_0 \Psi_h' \Psi_h''}{2(K^2 \Psi_h'^2 + \alpha^2/4)} \{\xi_0 \alpha/2 + K \Psi_h' \xi_h\} \right]. \quad (14.3)$$

Здесь  $K$  — поляризационный фактор, равный единице для перпендикулярной компоненты и  $|\cos 2\theta|$  для параллельной компоненты, а  $a_0$  — максимальное значение параметра толщины  $a = \pi t_0 / \lambda \gamma_0$ , где  $t_0$  — действительная толщина кристалла и  $\gamma_0$  — направляющий косинус падающего пучка по отношению к поверхности нормали.

Таким образом, выражение для интенсивности включает зависящий от произведения  $\Psi_h' \xi_h$  член, симметричный по  $\alpha$ , и пропорциональный произведению  $\Psi_h' \Psi_h''$  антисимметричный член с  $\alpha$  в чис-



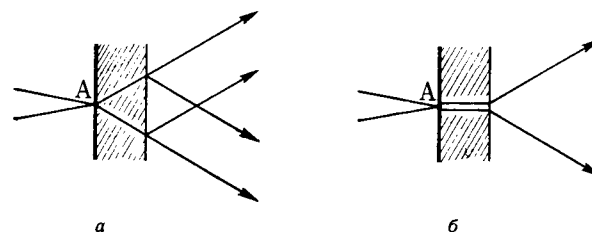
Фиг. 14.2. Распределение интенсивности  $K_\alpha$  поперек линии Косселя, показанное как сумма симметричной и антисимметричной частей.

лителе. Сумма этих членов, как показано на фиг. 14.2, описывает черно-белый контраст. Антисимметричная часть этого контраста будет менять знак вместе с  $\Psi_h'$ ,  $\Psi_h''$ , и поэтому ее можно использовать как указатель относительного положения в элементарной ячейке тех атомов, которые испускают характеристическое излучение, приводящее к линии Косселя. Для кристаллов, содержащих только один тип атомов,  $\Psi_h'$ ,  $\Psi_h''$  и  $\xi_h$  будут одного знака, и асимметрия будет такова, что белая линия на фотоснимке (линия высокой интенсивности) всегда будет с одной стороны черной линии, а именно снаружи конуса дифрагированных лучей.

Из уравнения (14.3) видно, что полуширина симметричной части пика интенсивности определяется выражением  $\alpha = 2K\Psi_h'$ , которое дает значения порядка  $10^{-5}$  рад. Разрешение черной и белой линий (недостатка и избытка интенсивности) будет почти таким же, т.е. порядка  $10^{-3}$  мм на фотопленке, расположенной на расстоянии 10 см от кристалла.

### 14.1.3. Линии Косселя с ограниченным разрешением

Для многих наблюдений, таких, как наблюдения Боррмана [38], недостаток разрешения является результатом слияния черно-белых пар в одну линию, которая в зависимости от геометрических факторов может быть либо линией недостатка, либо избытка. Но для многих других наблюдений линии показывают черно-белый контраст с угловым расстоянием между максимумом и минимумом от  $10^{-3}$  до  $10^{-4}$  рад. В таком случае только с помощью двухволновой динамической теории контраст объяснить нельзя. Мы должны более реалистично учесть геометрию экспериментов, включая конечную ширину падающего электронного пучка.

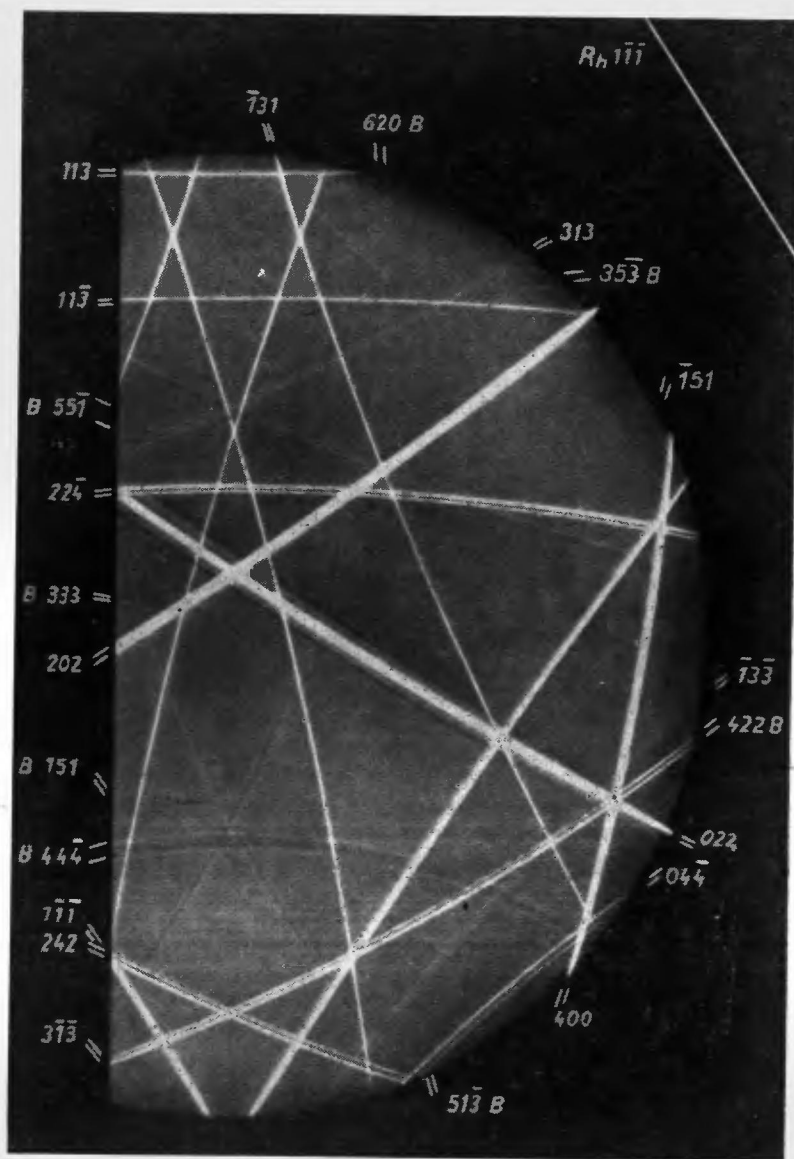


Фиг. 14.3. Получение картин линий Косселя от источника излучения А снаружи кристалла для случаев (а) тонкого кристалла и (б) толстого кристалла.

Снова обращаясь к фиг. 14.1, предположим, что данный электронный пучок, который возбуждает характеристическое рентгеновское излучение, падает в точку Р, но к точкам Р' или Р'' уже не проходит. Тогда, используя представление о ходе лучей простой геометрической оптики (что корректно, поскольку размеры рассматриваемого кристалла являются достаточными для определения направлений распространения и локализации пучка с необходимой точностью), мы видим, что дифрагированный луч  $D_h$ , обусловленный излучением из точки Р, не компенсируется ослабленным прошедшим лучом из точки Р'. Уменьшение интенсивности прошедшего луча  $T_h$  из точки Р не компенсируется дифрагированным пучком излучения, вышедшего из точки Р''. Следовательно, в том месте, где фотопластинка пересекает  $T_h$ , будет темная линия, а где ее пересекает  $D_h$ , будет белая линия. Эти линии разделены расстоянием, которое зависит от того, насколько точки Р' и Р'' удалены от Р. Для уточнения этой кинематической трактовки мы можем учесть затухание прошедшего и дифрагированного лучей за счет процессов поглощения и интерференции (эффект «экстинкции»). В результате относительные интенсивности этих пучков будут зависеть от расстояний, которые они проходят в кристалле и которые в общем не одинаковы.

Если принять во внимание конечную ширину падающего электронного пучка и то, что возбуждение рентгеновских лучей в объеме кристалла определяется глубиной проникновения и угловой расходимостью электронного пучка, мы увидим, что получится разрешение и контраст черно-белых пар линий, которые зависят более сложным образом от размеров области возбуждения рентгеновских лучей, размеров кристалла, угла Брэгга, поглощения рентгеновских лучей в кристалле и угла между дифрагирующими плоскостями и поверхностью кристалла.

Мы можем понять, почему некоторые из наиболее четких картин Косселя получены при использовании схемы эксперимента, показанной на фиг. 14.3, а, когда электронный пучок фокусируется в небольшое пятно на одной стороне тонкого кристалла, а картины Косселя наблюдаются в прошедших рентгеновских лучах. Из гео-



Фиг. 14.4. Картина линий Косселя от кристалла германия толщиной 0,23 мм, полученная помещением источника  $\text{CuK}\alpha$ -излучения на расстоянии 3 см от кристалла. (Из работы Боррмана [41].)

Видны ряд линий прохождения и одна линия отражения  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ .

метрии для этого случая видно, что белая линия (избыток интенсивности) стремится находиться снаружи конусов лучей и поэтому на фотопластинке будет на той стороне кривой, которая больше удалена от центра кривизны. Контраст слабо зависит от положений излучающих атомов в элементарной ячейке.

Схема эксперимента, показанная на фиг. 14.3, а, отвечает почти кинематическому случаю дифракции на несовершенном кристалле. Для толстого совершенного кристалла более приемлема схема, показанная на фиг. 14.3, б. Как мы видели при обсуждении эффекта Боррмана (гл. 9), энергия передается через кристалл преимущественно вдоль сильно отражающих плоскостей. Прошедший и дифрагированный лучи дают одинаково сильные, узкие пики. Таким образом, в обоих направлениях, составляющих углы  $\pm\theta_h$  с дифракционными плоскостями, будут получены четко определенные яркие линии. Фон на картине будет очень слабым, потому что в тех направлениях, где нет дифракции, коэффициент поглощения гораздо выше. Картина линий Косселя, полученная от источника излучения, значительно удаленного от почти совершенного кристалла германия, показана на фиг. 14.4<sup>1</sup>.

Пересечению линий Косселя одновременно отвечают два дифракционных луча. В случае совершенного кристалла интенсивности линий не аддитивны, но даются более сложной трехволновой динамической теорией рентгеновских лучей [128, 129]. В частности, для толстого кристалла эффект Боррмана на прохождение в трехволновой ситуации может дать даже меньший коэффициент поглощения, чем двухволновой случай, так что в точках пересечения будут видны яркие пятна [11, 42]<sup>2</sup>.

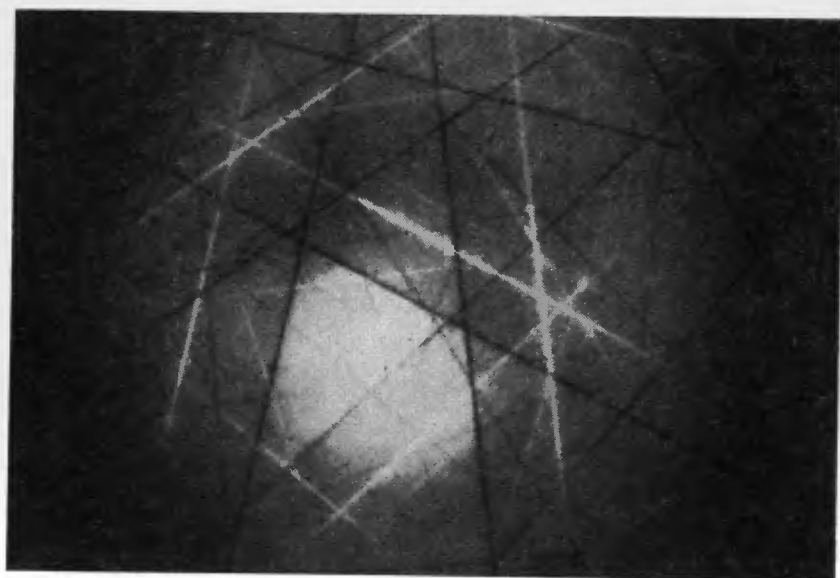
## 14.2. Линии Кикучи

Картины с линиями, которые впервые наблюдал Кикучи [254] в диффузном фоне электронных дифракционных картин от монокристаллов, в значительной степени похожи на линии Косселя, за исключением того, что вследствие гораздо меньших длин волн и дифракционных углов в случае электронов конусы дифракционных лучей очень неглубокие и пересекают фотопластинку почти по прямым линиям (фиг. 14.5). Другое очевидное различие заключается в том, что, в то время как в картинах Косселя линии  $+\theta_h$  и  $-\theta_h$  эквивалентны и каждая обладает тесно расположенным черно-белым контрастом, в картинах Кикучи одна из ли-

<sup>1</sup> Изложение динамической теории образования линий Косселя и сопоставление с экспериментом приведено в книге Лауэ: *M. von Laue, Laue-Röntgen — Strahlinterferenzen*, Fr./Main, 1960, S. 430. — Прим. ред.

<sup>2</sup> Многоволновое рассеяние освещено в книге: *З. Г. Пинскер, Динамическое рассеяние рентгеновских лучей*, «Наука», 1974. — Прим. ред.



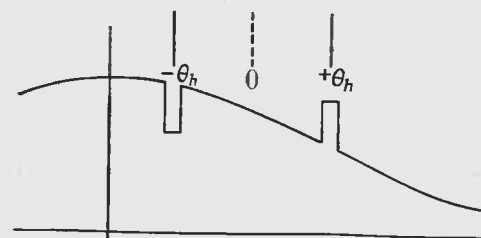


Фиг. 14.5. Картина кикучи-линии, полученная при прохождении электронов с энергией 483 кэВ через кристалл алюминия. (Из работы Бовийена [16]).

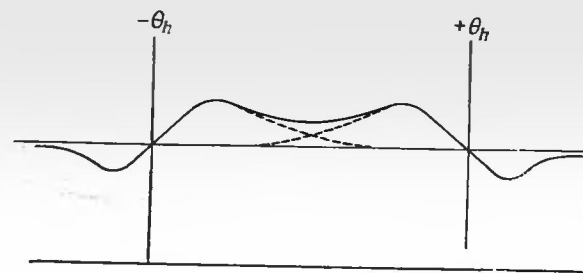
ний  $+\theta_h$  и  $-\theta_h$  белая, другая — черная, причем черная линия всегда находится в непосредственной близости от центрального пучка дифракционной картины. Для симметричных случаев, когда линии  $+\theta_h$  и  $-\theta_h$  почти одинаково удалены от центрального пучка, часто образуется более сложная структура из полос Кикучи с избытком или недостатком интенсивности по всей области между парами линий и асимметрией интенсивности вблизи истинных положений линий.

Диффузное рассеяние в электронных дифракционных картинах состоит из псевдоупругого рассеяния, обязанного тепловым колебаниям атомов, разупорядочению атомов или дефектам кристалла, плюс неупругое рассеяние вследствие возбуждения электронов<sup>1</sup>. Для толстых кристаллов становится существенным многократное диффузное рассеяние с более широким распределением по углу и энергии. Поскольку процессы рассеяния дают электронные пучки, некогерентные с падающим и с каждым другим лучом, можно считать, что диффузное рассеяние возникает внутри кристалла. Однако в противоположность случаю линий Косселя, где излучение рент-

<sup>1</sup> Здесь различаются возбуждения плазмонных колебаний и атомных электронов. — Прим. ред.



Фиг. 14.6. Диаграмма, иллюстрирующая образование черно-белой пары кикучи-линий в электронно-дифракционной картине.

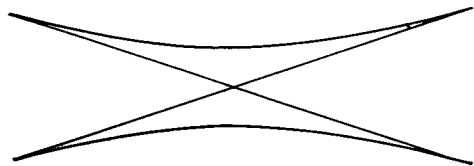


Фиг. 14.7. Диаграмма, показывающая происхождение кикучи-полосы с избытком интенсивности между линиями.

геновских лучей изотропно, распределение рассеяния имеет вид резких пиков в направлении падающего луча<sup>1</sup>. В таком случае простая кинематическая теория дает разумный расчет интенсивностей пары линий. Например, в случае, изображенном на фиг. 14.6, рассеянная интенсивность больше в направлении  $-\theta_h$ , чем в направлении  $+\theta_h$ . Следовательно, в направлении  $-\theta_h$  за счет брэгговского отражения будет теряться энергии больше, чем ее будет получено от пучка, дифрагировавшего в направлении  $+\theta_h$ . Недостаток интенсивности (черная линия) будет в направлении  $-\theta_h$ , а избыток — в направлении  $+\theta_h$  (белая линия).

Этот простой подход не может предсказать какой-либо контраст для симметричного случая полос Кикучи. В этих случаях двухволновая динамическая теория с поглощением дает асимметрию линий, как и в рентгеновском случае. Для электронов величина структурной амплитуды намного больше из-за более сильного взаимодействия излучения с атомами. Для сильных рефлексов ширина рефлексов или расстояние между максимумом и минимумом асим-

<sup>1</sup> В толстых пластинках след центрального пучка не выделяется на общем диффузном фоне рассеяния. — Прим. ред.



Фиг. 14.8. Взаимодействие пересекающихся кикучи-линий вследствие трех-волновых динамических взаимодействий.

метричной части профиля интенсивности составляет значительную часть расстояния между  $+\theta_h$ - и  $-\theta_h$ -линиями, и длинные хвосты профилей интенсивности могут налагаться, давая полосы избытка или недостатка интенсивности, как показано на фиг. 14.7. Однако для полного расчета профилей интенсивностей необходима  $n$ -волновая теория. В особенности это относится к электронам высоких энергий ( $>100$  кэВ), для которых максимум интенсивности фактически может оказаться в середине полосы, а не вблизи угла Брэгга, и все распределение интенсивности может быть очень сложным из-за наличия систематического ряда отражений. Тогда, при пересечении полос или линий из-за сильного несистематического динамического взаимодействия могут возникать очень сложные конфигурации, как это видно из картины экстинкционных линий на фиг. 9.3.

Самый простой случай динамического взаимодействия и первый  $n$ -волновой динамический эффект, который был исследован [355], получается при пересечении двух хорошо определенных изолированных кикучи-линий. Трехволновые взаимодействия в этом случае могут вызвать линии без точки пересечения, что превращает пересечение двух прямых линий в две ветви гиперболы, как показано на фиг. 14.8.

Полный динамический расчет интенсивностей кикучи-картин сложен как с точки зрения составления точных выражений, так и для выполнения самих вычислений, и были предприняты только расчеты с упрощающими предположениями весьма ограниченной строгости, такими, как приближение однократного неупругого рассеяния. Данную задачу сформулировали с помощью обобщения метода уравнения Шредингера Пфистер [333] и Каинума [237] и уточнили Фудзимото и Каинума [146] и Окамото и др. [327]. Несколько другое и принципиально более простое приближение использовал Йённес [158]. На основе идей Йённеса Дойль сделал детальные вычисления теплового диффузного рассеяния [116, 117] и рассеяния на плазмонах [119], выполнив их в три этапа, как описано в гл. 12, и предсказав кикучи-линии по крайней мере при тепловом диффузном рассеянии для тонких кристаллов золота.

Его результаты объяснили возникновение линии нулевого порядка, т.е. линии, появляющейся в центре ряда параллельных линий из-за действия систематических отражений [238]. Это есть характерное  $n$ -волновое явление<sup>1</sup>.

Со времен открытия дифракции электронов по настоящее время картины с кикучи-линиями использовались для проверки теории электронной дифракции, например при изучении  $n$ -волновых дифракционных эффектов [242, 355], наблюдении и теоретической трактовке нарушения закона Фриделя в условиях динамического рассеяния [260, 304] и релятивистских эффектов при  $n$ -волновом динамическом рассеянии (гл. 15). Эти исследования были сделаны безотносительно к тому факту, что картины Кикучи возникают из процессов многократного неупругого и некогерентного рассеяния. Однако, поскольку количественные значения интенсивностей не рассматриваются, достаточно учесть, что все электроны в кристалле, рассеянные любым числом взаимодействий разной природы, имеют почти одинаковые длины волн и подвергаются почти одинаковому  $n$ -волновому динамическому рассеянию, так что достаточно рассмотрения упругого рассеяния электронов, излучаемых точечным источником.

### 14.3. Внешние источники расходящегося излучения

Одинаковые типы картин К-линий для рентгеновских лучей и электронов могут быть получены с помощью источника расходящегося излучения снаружи кристалла. Небольшой источник рентгеновских лучей может быть образован в тонкой металлической фольге при фокусировке на нее пучка электронов. Тогда, если фольга образует стенку вакуумной системы, напротив фольги можно поместить тонкий кристалл любого вещества и при прохождении, согласно геометрии фиг. 14.3, будет образовываться картина К-линий. Или если кристалл достаточно больших размеров расположить на расстоянии нескольких сантиметров от рентгеновского источника, картина К-линий получится при отражении назад. Картины этого типа получены впервые Зееманом [352, 353], который использовал конус сходящихся рентгеновских лучей с углом не больше  $60^\circ$ .

В целом картины рентгеновских линий, полученные от внешнего источника, как показано на фиг. 14.4, называют обычно псевдо-

<sup>1</sup> В работе Чуховского, Александяна и Пинскера [Acta Cryst., A29, 38 (1973)] развита строгая динамическая теория образования кикучи-линий, позволившая впервые получить известные из эксперимента параметры кикучи-электронограмм для поглощающего кристалла. В дальнейшем трехволновой расчет привел к получению линий внутри полосы. — Прим. ред.

косселевскими картинами. Их получают от кристаллов, для которых нельзя использовать возбуждаемое характеристическое излучение, или от кристаллов, которые могут разрушаться в вакууме или под действием электронного облучения. Например, Лонсдейл [293] провела таким способом обширные исследования органических кристаллов.

Для источника излучения, который не является частью кристалла, дающего дифракционные эффекты, интенсивности дифрагированных пучков не зависят от положения атома-источника. В этом случае метод Лауэ, использующий принцип взаимности, не применяется для вычисления интенсивностей. Обычно рентгеновские источники находятся достаточно далеко от дифрагирующего кристалла, что позволяет рассматривать падающее излучение от каждого точечного источника как сумму плоских волн, для которых интенсивности вычисляют отдельно и складывают, учитывая также геометрию эксперимента для кинематического (фиг. 14.3, а) или для динамического рассеяния на совершенном кристалле (фиг. 14.3, б) и в некоторых промежуточных случаях.

Интересное наблюдение Лонсдейл [293] и других авторов заключается в том, что контраст картин с псевдокосселевскими линиями гораздо лучше для несовершенных кристаллов, чем для почти совершенных. Это можно понять интуитивно из нескольких качественных идей. Например, можно сказать, что ширина черно-белых линий для совершенных кристаллов определяется из двухволновой теории и будет настолько малой, что из-за уширения линий за счет эффектов конечного размера источника контраст потеряется. В противоположность этому можно было бы сказать, что для почти совершенных кристаллов существует очень сильное поглощение прошедших и дифрагированных пучков вследствие брэгговского отражения (экстинкция), а это уменьшает контраст дифракционных эффектов.

С другой стороны, если кристалл очень несовершенен, то из-за наличия диапазона угловых ориентаций отдельных небольших областей кристалла уширится профиль интенсивности линии Косселя в силу геометрических эффектов, обсужденных выше, и вызовет последующую потерю контраста. Следовательно, для наблюдения наилучших псевдокосселевских картин необходимо использовать кристалл, имеющий только определенную степень несовершенства.

В недавние годы развитие метода рентгеновского микроанализа дало почти идеальный способ наблюдения косселевских и псевдокосселевских линий. В микроанализаторе интенсивный пучок электронов фокусируют на образце, так что образуется пятно диаметром в несколько микрометров и возникает флуоресцентное рентгеновское излучение, которое можно проанализировать, чтобы показать состав небольшой облучаемой области. При использовании

такого рентгеновского источника малой интенсивности для получения дифракционных картин К-линий было получено несколько блестящих результатов [48].

В случае электронов небольшие источники излучения снаружи кристалла можно легко создать, используя для этого линзу для фокусировки пучка электронов в небольшую область. Таким путем Коссель и Молленштедт [263] получили картины в сходящемся пучке (гл. 9 и фиг. 9.4 и 9.5), в которых круглые диски интенсивности, соответствующие каждому дифракционному пятну, пересечены темными и светлыми линиями. Эти картины отличаются от картин Кикучи (которые иногда получаются на фоне неупругого рассеяния от картин в сходящемся пучке) тем, что здесь нет такого же перекрытия прошедших и дифракционных пучков.

Перекрытие пучков происходит, когда угол схождения падающего излучения увеличится до тех пор, пока конус падающих лучей не станет достаточно большим, чтобы включить направления дифракционных лучей для многих отражений. Возникающие тогда картины с линиями в некоторой степени похожи на псевдокосселевские картины тем, что в пределах распределения интенсивности падающего излучения они не меняются. Простое кинематическое объяснение контраста кикучи-линии, основанное на быстрой спаде интенсивности с углом, не применяется.

Кинематический метод объяснения контраста линии Косселя (фиг. 14.3, а) применяется в некоторых случаях, но для электронов направления дифракционных пучков не определяются с такой точностью и размеры кристаллов намного меньше. Таким образом, черно-белый контраст К-линии виден, если картина, очень близко расположенная к кристаллу, сильно увеличена с помощью электронного микроскопа, как это сделали в своих наблюдениях Дюпуа и Бовийен [122]. Однако если картина наблюдается на большом расстоянии от кристалла (от 20 до 50 см), углового расхождения дифрагированных пучков вследствие их естественной полуширины достаточно для того, чтобы смазать черно-белую структуру. Тогда контраст будет обусловлен чисто интерференционными динамическими эффектами, которые дают тонкую структуру, имеющую большую угловую ширину.

Если падающий пучок электронов неточно сфокусирован на кристалл, возникает другая сложность. Любой изгиб, дефект упаковки или дефекты кристалла будут изменять картины К-линий. Смит и Каули [359] показали, что изгиб кристалла вызывает разделение К-линии на одну сильную черную линию и одну белую с расстоянием между ними, пропорциональным степени дефокусировки и кривизны.

#### 14.4. Информация, получаемая из картин К-линий

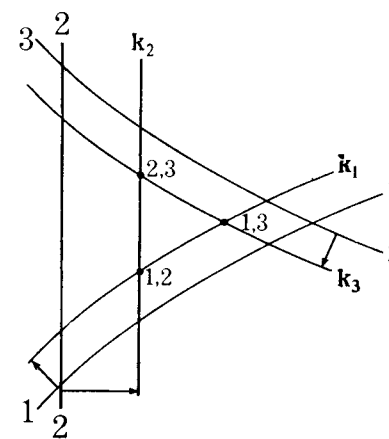
Полезная информация о кристаллических образцах, которая выводится из картин К-линий, почти целиком извлекается из рассмотрения их геометрии. В то время как существует, очевидно, некоторое соотношение между контрастом К-линий и структурными амплитудами для отражений от рассматриваемых плоскостей, в смысле количественной интерпретации наблюдаемого контраста сделано очень мало, отчасти потому, что существуют трудности, связанные с динамическими дифракционными эффектами и условиями эксперимента, и отчасти потому, что картины К-линий в большинстве случаев получают для простых веществ с хорошо известной структурой.

Вид распределения интенсивности в участке пересечения двух К-линий зависит от относительных фаз отражений от двух рядов рассматриваемых плоскостей. Следовательно, как установили Фью [144] и другие, наблюдения всех имеющихся пересечений К-линий должно в принципе дать однозначное выделение фаз структурных амплитуд и, следовательно, решение фазовой проблемы в структурном анализе кристаллов. Однако по ряду причин, в основном относящихся к экспериментальным трудностям, из этой идеи не было извлечено никакой практической пользы<sup>1</sup>.

Геометрия К-линий, очевидно, отражает ориентацию кристалла и показывает симметрию эквивалентных рядов атомных плоскостей. Когда дифракционную картину получают с помощью тонкого пучка электронов, порождающего рентгеновские лучи или рассеянные небольшой областью кристаллического образца электроны, это дает чувствительный метод определения изменений ориентации или степени совершенства кристалла.

Следующее по важности применение — определение точных значений параметров решетки из наблюдений деталей геометрии К-линий, преимущественно в тех областях, в которых малы  $n$ -волновые динамические дифракционные эффекты. Изящной была первоначальная идея Лонсдейл [293] для использования псевдокоселевских линий. Иногда в картинах К-линий в одной точке встречаются три линии. В одних случаях это неизбежный результат симметрии кристалла, так как тогда три рассматриваемые плоскости принадлежат одному конусу и совпадение не зависит от длины волны. В других случаях это является результатом того, что линия пересечения двух конусов К-линий лежит на конусе отражения для третьего ряда плоскостей при некоторой определенной длине волны.

<sup>1</sup> Автор не отметил фундаментальных работ Камбе [см. например, *К. Камбе*, Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 25 (1957)], в которых строго показан метод определения фаз структурных амплитуд из картин пересечения кичуки-линий как между собой, так и с лауэ-пятнами. — Прим. ред.



Фиг. 14.9. Пересечение трех линий Косселя с образованием треугольника. Линии 1, 2 и 3 являются пересечениями трех плоскостей кристалла с фотопленкой. Линии  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  — соответствующие линии Косселя для одной определенной длины волны.

Например на схеме, изображенной на фиг. 14.9, линии, обозначенные цифрами 1, 2 и 3, являются линиями пересечения трех рядов плоскостей на пленке. Дифракция при определенной длине волны  $\lambda$  дает К-линии  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ . Так как длина волны и, следовательно, дифракционные углы увеличиваются, точки пересечения  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  будут сближаться до тех пор, пока при некоторой длине волны  $\lambda_c$  они не совпадут. Это совпадение дает возможность определить точное соотношение между углами для трех плоскостей, их межплоскостными расстояниями и длиной волны  $\lambda_c$ . Если кристалл кубический и можно проиндицировать три ряда плоскостей, то остающаяся единственной неизвестной постоянной решетки  $a_0$  можно найти с помощью длины волны с точностью, которая по оценке Лонсдейл равна  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  Å. Если необходимо найти более чем один параметр элементарной ячейки, следует рассмотреть большее число совпадений.

Красота этого метода заключается в его простоте. Точность результатов совсем не зависит от геометрии эксперимента. Форма, изгиб кристалла и его расстояние до фотопленки могут быть произвольными. Главная трудность лежит в необходимости более или менее случайного нахождения по крайней мере одного трехкратного совпадения для каждого кристалла.

Эту трудность в большой степени можно преодолеть, следуя дальнейшему развитию метода, согласно Шварценбергу [351] и Маккею [297]. Они использовали тот факт, что картины с псевдокоселевскими линиями часто включают в себя К-линии от характеристических линий рентгеновского излучения  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$  и  $K_{\beta}$ . Сле-

довательно, вместо ряда трех пересекающихся линий, как показано на фиг. 14.9, в этом случае будут существовать три параллельных ряда. Если критическая длина волны  $\lambda_c$  для точного совпадения пересечений приближается к этим характеристическим длинам волн, ее можно найти с большой точностью путем простой линейной интерполяции или экстраполяции.

Другие сходные методы получения точных постоянных решеток из коселевских или псевдокоселевских снимков кратко изложены в статье [373]. Аналогичным способом пересечения кикучи-линий в картинах электронной дифракции используют для установления соотношения между постоянной решетки и длиной волны, а также для определения одной величины с помощью другой. Легкость, с которой можно изменить длину электронной волны (изменив ускоряющее напряжение), делает метод совпадения Лонсдейла удобным [199].

#### 14.5. Каналирование

В последние годы значительный интерес вызвало наблюдение, в котором быстрые заряженные частицы демонстрируют избирательное проникновение через кристаллы, когда направление падения почти параллельно высокосимметричным плоскостям или осям решетки. Частицы берут в диапазоне от протонов до ионов элементов с очень большими атомными номерами. Их энергия может быть высокой, порядка многих мегаэлектронвольт, или низкой, в несколько килоэлектронвольт. В избирательных направлениях число прошедших частиц через кристалл обычно больше и средняя потеря энергии меньше.

Все это, относящееся к первоначальным наблюдениям этого явления, заставляло думать о столкновениях частиц. Объяснения, которые были предложены и развиты [286, 288] для интерпретации наблюдений были основаны на схемах, в которых падающие частицы проходят вдоль каналов в кристалле между плоскостями или рядами атомов, осциллируя от одной стороны канала к другой, так же как при отражении туда и обратно потенциальными стенками, образованными атомами кристалла. Для знакомства с обзорами и обсуждением явления каналирования см. работу Датца и др. [109] и Чеддертона [50, 51].

Из первых наблюдений было очевидно сходство картин каналирования, полученных для быстрых заряженных частиц, с картинами кикучи-линий для электронов: со временем была показана аналогия с целым рядом эффектов К-линий, которые обсуждались нами в этой главе. Например, картины каналирования, наблюдаемые на флуоресцентном экране при прохождении почти параллельного пучка протонов через тонкий монокристалл, в сильной степени напо-

минают картины кикучи-линий и полос в экспериментах на прохождении.

В других опытах пучком быстрых ионов облучался тонкий монокристалл и вся прошедшая интенсивность измерялась как функция угла падения. Простое применение принципа взаимности предполагает, что это эквивалентно эксперименту со сходящимся пучком, в котором луч с большим углом схождения падает на образец и прошедшая интенсивность определяется в виде функции угла наблюдения. Существует также сходство с образованием вторичного излучения, как это будет обсуждено в следующей главе.

Для описания каналирования с помощью дифракционных явлений были сделаны различные попытки. Наблюдение аномального прохождения в направлениях плоскостей решетки напоминает эффект Боррмана. Но некоторые размышления показывают, что двухволновая динамическая теория, используемая обычно при обсуждении эффекта Боррмана даже для электронов, здесь совершенно непригодна. Для протонов длина волны составляет приблизительно  $1/40$  длины электронной волны с той же энергией. В то же время сила упругого взаимодействия с веществом, определяемая величиной  $\sigma = \pi/\lambda E$ , будет приблизительно в 40 раз больше, и степень неупругого рассеяния относительно еще больше. Следовательно, в случае дифракции протонов толщина кристалла, в которой имеет место когерентная дифракция, составит десятки ангстрем, число одновременных отражений будет очень велико и сфера Эвальда будет почти плоской. При этих обстоятельствах приближение фазовой решетки с учетом поглощения должно быть достаточно точным, чтобы его применили к любому возможному наблюдению при дифракции протонов или более тяжелых ионов.

Наблюдения, о которых уже сообщалось, были сделаны для толщин кристаллов, гораздо больших, чем допускает упругое рассеяние. Процесс каналирования включает в себя существенно большое число процессов некогерентного неупругого рассеяния. Следовательно, трактовка каналирования с помощью дифракции волн обязательно должна использовать рассмотрение процессов упругого рассеяния, объясняемых с помощью приближения фазовой и амплитудной решеток, в совокупности с процессами многократного неупругого рассеяния.

Важно также геометрию эксперимента. Для протонов, имеющих длину волны порядка  $5 \cdot 10^{-4}$  Å, дифракционные углы в случае простых металлов равны примерно  $10^{-4}$  рад. Существующие источники протонов недостаточно мощные, чтобы получить пучки с расходимостью, меньшей чем  $10^{-4}$  рад, и значительной интенсивностью. В результате для протонов или для более тяжелых заряженных частиц дифракционные эффекты обычно не наблюдаются.

Эту точку зрения можно изложить по-другому, с учетом поперечной когерентности падающего пучка [88,89]. Дифракция на ре-

шетке кристалла будет наблюдаться только в том случае, когда падающее излучение когерентно в направлении, перпендикулярном пучку, в пределах расстояния, большего чем межплоскостное. Поперечная когерентность приблизительно равна  $\lambda \alpha$ , где  $\alpha$  — расходимость пучка. Для обычно используемых протонных пучков она составляет небольшую часть 1 Å.

Поперечную когерентность пучка частиц можно также рассматривать как меру «размера» отдельной частицы. Поскольку с точки зрения квантовой механики следовало бы сказать, что квант излучения может интерферировать только с самим собой, лучи, рассеянные двумя атомами, могут интерферировать только, если волновой пакет, который представляет частицу, одновременно перекрывает два атома.

Следовательно, для большинства опытов с каналированием можно предположить, что падающие частицы невелики по сравнению с расстоянием между плоскостями решетки. Поэтому описание каналирования с помощью рядов столкновений падающих частиц с отдельными атомами, приводящих к избирательному прохождению отраженных частиц вдоль каналов в кристалле, полностью оправдывается. Объяснение явления с помощью волн в равной мере справедливо и в принципе возможно, но без упрощающих предположений будет сложным.

Случай электронов с очень высоким ускоряющим напряжением является промежуточным, поскольку наблюдаемые эффекты представляют собой в значительной степени дифракционные явления, описываемые с помощью  $n$ -волновой динамической дифракции, но в некоторых случаях разумное приближение дает полуклассический подход, основанный на рассмотрении частиц. Дальнейшее специальное рассмотрение заключается в том, что для электронов пути избирательного прохождения через кристалл, соответствующие минимуму потенциала, близко расположены к рядам или плоскостям атомов, тогда как для положительных частиц эти пути лежат очень далеко от атомов. Для электронов, таким образом, существует минимум прохождения вблизи определенных направлений, хотя в середине между этими минимумами наблюдаются небольшие максимумы [267].

Интерпретация этих небольших максимумов с помощью модели каналирования частиц следующая: электроны проходят вдоль путей, ограниченных потенциальными ямами вокруг рядов и плоскостей атомов, осциллируя около минимума потенциала.

В квантовомеханической трактовке можно выделить компоненту импульса в прямом направлении, почти одинаковую для всех волн, и затем рассмотреть компоненты импульса под прямыми углами, взаимодействующие с потенциалом, существенно моделированным в двух измерениях [215]. Избирательное прохождение электронов вблизи положений атомов согласуется с образованием

блховских волн, имеющих здесь максимум [21]. Эти блховские волны могут отождествляться со связанными состояниями электронов в минимумах потенциала, описываемыми с помощью решения волнового уравнения в приближении сильной связи [244]. Этот тип приближения относится к потенциально полезным методам интерпретации наблюдений в высоковольтной электронной микроскопии кристаллов.

#### 14.6. Вторичные излучения

В большинстве случаев вариации интенсивностей в картинах К-линий могут рассматриваться как результат изменения эффективного коэффициента поглощения при условии динамической дифракции. Процесс поглощения часто включает в себя эмиссию вторичного излучения, и интенсивность вторичного излучения будет также флукутировать с направлением падающего пучка.

Яркий пример этого можно видеть на микрофотографиях поверхностей монокристаллов, полученных в сканирующем электронном микроскопе; впервые такие изменения наблюдал Коутс [56] и обсудил Букер и др. [27] (см. также [28].) Сканирование пучка обычно делается так, чтобы пучок проходил через центральную точку конечной линзы. Тогда по мере того, как пучок будет обегать поверхность, угол падения на поверхность кристалла будет меняться. Когда пучок падает под углом, близким к углу Брэгга для сильного отражения, эффективный коэффициент поглощения уменьшается и первичный пучок глубже проникает внутрь кристалла. В результате уменьшается число вторичных электронов, образующихся достаточно близко к поверхности, чтобы они могли покинуть кристалл и быть зарегистрированными. Следовательно, изображение, которое формируется при индикации сигнала, полученного при сборе вторичных электронов, будет весьма напоминать картину линий, возникающую при обращении дифракционной картины, полученной в эксперименте на прохождение широкоугольного сходящегося пучка через монокристалл, или с небольшими отличиями картину кукучи-линий.

Интенсивность излученных вторичных электронов зависит от пути, которым первичные электроны проникают в кристалл, и пути, по которому они рассеиваются обратно к поверхности. Для того чтобы добиться разумного согласия с экспериментальными наблюдениями, Хэмфри и др. [223] предложили и уточнили [224] приближенную теорию, использующую поведение отдельных блховских волн. Особый интерес вызывает возможность определять дефекты на поверхностях массивных кристаллов, используя то возмущение, которое они вносят в процесс рассеяния. Меняя сочетания падающего и вторичного излучений, можно получить много ин-

тересных результатов. Например, в случае падения электронов или рентгеновских лучей в принципе можно обнаружить характеристическое рентгеновское излучение, обязанное отдельным атомам (разд. 9.3). Распределение интенсивности падающего пучка в кристалле определяется динамическим рассеянием всеми атомами кристалла. Вторичное излучение дает только один тип атомов, и его интенсивность будет зависеть от положения атомов этого типа в элементарной ячейке. Таким образом, эти наблюдения могут быть использованы и в целях структурного анализа и для локализации дефектов или примесных атомов в элементарной ячейке [84].

Аналогичные наблюдения были сделаны в отношении каналирования быстрых заряженных частиц. В этом случае вторичными излучениями могут быть рентгеновские или  $\gamma$ -лучи, или частицы, полученные в ядерных реакциях. Эти реакции в сильной степени определяются типом ядер, и интенсивность излучения зависит от четко определенных положений внутренних электронных оболочек или ядер.

Если падающие частицы каналируются в основном между плоскостями атомов, примесный атом, лежащий в этих плоскостях, будет защищен от падающего излучения и для него эмиссия вторичного излучения будет маловероятна. Но если он лежит между плоскостями, вероятность эмиссии возрастает. Следовательно, интенсивность вторичного излучения можно использовать для обнаружения и локализации атомов примеси, и чувствительность такого метода будет высока.

Например, Кэрнс и Нелсон [47] обнаружили  $K_{\alpha}$ -излучение от Si и L-излучение от Sb, когда пучок протонов падал на кристалл кремния, в который был добавлен 1% сурьмы. Тот факт, что оба регистрируемых вида излучения дали одинаковый провал интенсивности при каналировании протонов, подтвердил, что атомы Sb образуют твердый раствор замещения. Как полагают, в этом случае можно обнаружить и локализовать один атом примеси, приходящийся на  $10^6$  атомов основной решетки.

## Приложения динамических эффектов в монокристаллах

### 15.1. Зависимость динамических эффектов от параметров кристалла

Как мы видели из обсуждения динамических эффектов рассеяния в гл. 8—11, интенсивность дифрагированного пучка, получаемого от почти совершенного монокристалла, может сильно зависеть от структурной амплитуды рефлекса, толщины кристалла в направлении пучка, ориентации кристалла по отношению к падающему пучку и формы и величины или частоты повторения отклонений от периодичности кристалла. Вместе с тем не так прямо интенсивность будет зависеть от других условий процесса рассеяния, включающих температуру и наличие поглощения<sup>1</sup> или процессов неупругого рассеяния. Отсюда следует, что наблюдения интенсивностей динамической дифракции можно использовать для измерения с высокой точностью любой из этих величин или эффектов при условии, что другие величины достаточно хорошо контролируются. Недавно был разработан ряд методов, при помощи которых динамические эффекты используются для получения данных, ценных для различных областей науки и техники.

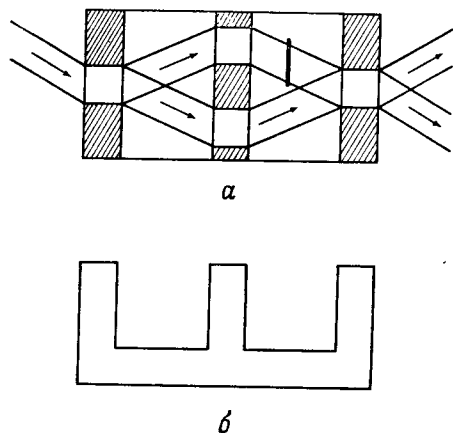
Угловая ширина дифрагированного в толстом кристалле рентгеновского пучка пропорциональна структурной амплитуде и, как правило, порядка нескольких угловых секунд или  $10^{-5}$  рад. Следовательно, очень небольшие отклонения в ориентации плоскостей решетки могут вызвать большие изменения интенсивности. Уже много лет известно, что слабые деформации в толстом кристалле, возникающие, например, при наличии температурного градиента, вызванного тем, что вблизи кристалла держали палец, будут изменять дифракционную интенсивность на несколько порядков величины. Методы рентгеновской топографии, развитые Лангом [278], применяются для регистрации полей деформаций, обязанных отдельным дислокациям или агрегатам примесей в почти совершенных кристаллах. Схема используемой аппаратуры изображена на

<sup>1</sup> Поглощение относится к фундаментальным параметрам рассеяния. — Прим. ред.

фиг. 9.8. Ланг [279] составил обзор последних результатов, полученных с помощью этой аппаратуры, а теория контраста изображений изложена в обзоре Отье [8, 9].

## 15.2. Рентгеновская интерферометрия

Измерения высокой точности стали возможными благодаря разработке рентгеновских интерферометров Бонзе и Хартом [25, 26]. Был создан ряд модификаций этих приборов, в которых использованы как прохождение рентгеновских лучей через почти совершенные кристаллы кремния и германия, так и их отражение. Наиболее простая схема показана на фиг. 15.1. Три почти совершенных толстых кристалла расположены точно параллельно. Прошедший и дифрагированный пучки от первого кристалла вновь дифрагируют на втором кристалле, давая пучки, которые вместе идут к третьему кристаллу. Интерференция между этими пучками создает волновое поле, модулированное с периодичностью плоскостей решетки. Если решетка третьего кристалла представляет собой точное продолжение решетки первых двух, то максимумы интенсивности волнового поля будут совпадать с промежутками между атомными плоскостями и будет наблюдаться максимум прохождения. Поперечный сдвиг либо третьего кристалла, либо модуляций волнового поля на половину межплоскостного расстояния даст условие для максимума поглощения в третьем кристалле и, следовательно, для минимума прохождения. Следовательно, интенсивность прошедшего через это



Фиг. 15.1. Схема рентгеновского интерферометра, полученного вырезанием трех параллельных связанных слоев из большого почти совершенного кристалла кремния.

устройство излучения чрезвычайно чувствительна к любым изменениям ориентации или постоянной решетки третьего кристалла или любым изменениям фазы каждого рентгеновского луча, возникающим, например, при помещении тонкого объекта в положение, указанное на фиг. 15.1, а.

Проблема параллельного расположения трех кристаллов вместе с точностью поперечной установки в несколько ангстрем и угловой точностью лучше  $10^{-6}$  рад решается путем вырезания трех кристаллов и массивного связывающего основания из одного большого почти совершенного монокристалла, как показано на фиг. 15.1, б. Поперечные размеры кристаллов и ширина используемых рентгеновских пучков может быть соответственно равна нескольким сантиметрам и миллиметрам.

Приборы этого типа можно использовать для измерения толщины или показателя преломления рентгеновских лучей для любого объекта, помещенного на пути одного из лучей интерферометра. Чувствительность прохождения к ориентации третьего кристалла такова, что можно обнаруживать небольшие растяжения решетки  $\Delta d/d$  порядка  $10^{-8}$  и угловые повороты порядка  $10^{-8}$  рад. Могут быть видны дифракционные картины от внутренних деформаций, обязанных вариациям содержания примеси в кристалле около  $1 \cdot 10^{-7}$  или отдельным дислокациям и другим дефектам; прибор можно использовать также для обнаружения или измерения деформаций, связанных с внешними воздействиями, такими, как температурные градиенты или упругие деформации.

Разработаны методы, в которых рентгеновский интерферометр сочетается с оптическим так, что для измерения одних и тех же смещений кристалла используются оба вида излучения. Это означает, что рентгеновские длины волн и параметры решетки кристалла можно рассматривать как фундаментальные стандарты длины, определенные с помощью длин волн отдельных оптических спектральных линий, что дает возможность повысить абсолютную точность этих величин на несколько порядков<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Указанные автором возможности и численные оценки чувствительности в исследовании дефектов относятся не к интерферометру, а к картинам муара. Такие картины действительно наблюдают и используют с помощью интерферометров, хотя они являются паразитными с точки зрения принципа и теории трехкристального интерферометра. Для получения картины муара необходимо и достаточно наличие двух кристаллических пластинок, что фактически и реализовано. Теория образования картин муара (по Дживерсу, Отье и др.) изложена в цитированной книге З. Г. Пинскера. — *Прим. ред.*



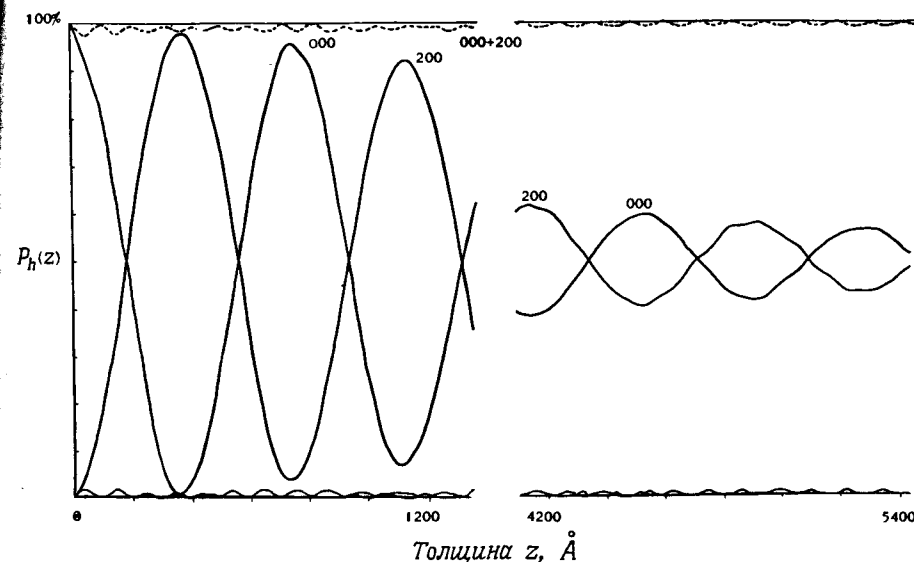
### 15.3. *n*-волновая и двухволновая динамическая дифракция

Перед тем как перейти к обсуждению методов, используемых для получения информации из динамических электронных дифракционных эффектов, можно также обсудить более детально применимость двухволнового приближения. Как мы видели, для дифракции рентгеновских лучей и нейтронов это приближение является хорошим почти для всех случаев, необходимо только сделать так, чтобы геометрия эксперимента не позволяла появиться третьему пучку значительной амплитуды. Предположение двухволновых условий было единственной практической основой первых попыток получить информацию из электронных дифракционных динамических эффектов и оно оставалось до тех пор, пока не стало совершенно ясно, что даже в наиболее известных случаях пренебрежение *n*-волновыми взаимодействиями приводит к серьезным ошибкам, которые нарушают необходимую точность измерений.

С появлением детальных *n*-волновых вычислений интенсивностей было показано, что вариации интенсивностей с толщиной кристалла и ориентацией могут быть сложными, как показано, например, на фиг. 10.5 и 10.6. С другой стороны, было подтверждено, что относительно простого изменения интенсивностей с толщиной можно достигнуть при специальных условиях двух типов: тип 1 — тщательно отобрана двухволновая ситуация для сильного внутреннего отражения; тип 2 — падающий пучок почти параллелен оси симметрии кристалла.

Даже в случае двухволновой ориентации, когда удовлетворяется условие Брэгга для сильного близкого отражения, а для всех других сильных отражений ошибки возбуждения велики, известно, что для очень тонкого кристалла появляется большое число дифракционных пучков. Таким образом, представляет интерес способ сведения ситуации к двухволновой через увеличение толщины. В первых *n*-волновых вычислениях без учета поглощения предполагалось, что относительные интенсивности всех пучков устанавливаются на первом экстинкционном расстоянии, т.е. основной периодичности, которую дает падающий пучок. Помимо этого, все пучки сохраняли свои относительные интенсивности, усредненные по нескольким экстинкционным расстояниям для всех толщин.

Этот вывод следует немного изменить в свете результатов вычислений с поглощением, таких, как вычисления Фишера [138, 139]. Чтобы избежать трудностей с нормировкой и сделать результат яснее, Фишер исключил эффект общего уменьшения интенсивности вследствие средних эффектов поглощения и выразил интенсивности каждого пучка в процентах от суммы интенсивностей всех пучков для каждой толщины. Типичные результаты показаны на фиг. 15.2 и 15.3. В случае отражения 200 от алюминия для электро-



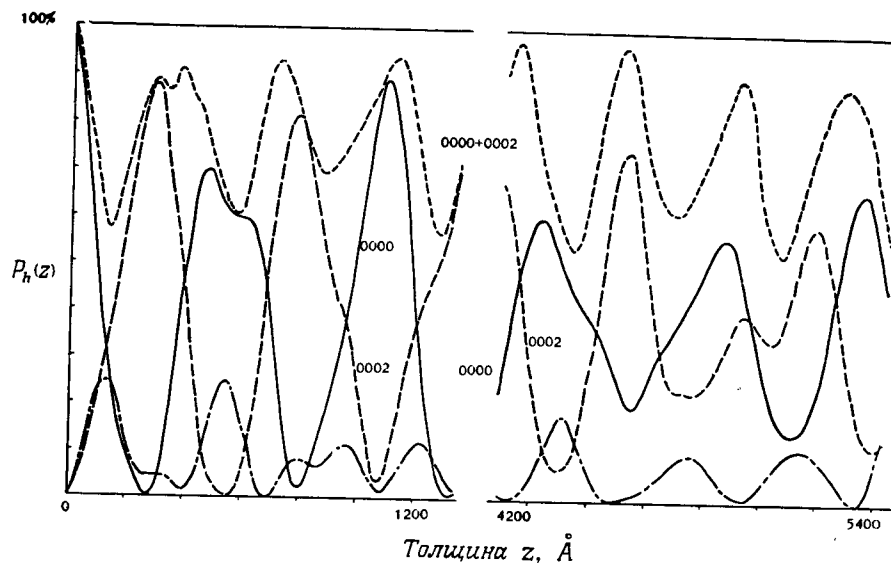
Фиг. 15.2. Изменение относительных интенсивностей дифрагировавших пучков с толщиной, вычисленных для кристалла алюминия с точной ориентацией под углом Брэгга для отражения (200) лишь с систематическими взаимодействиями. (Согласно работе Фишера [138].)

Энергия электронов 100 кэВ. Интенсивности даны в процентном отношении к сумме интенсивностей всех пучков для каждой толщины.

нов с энергией 100 кэВ и с отклонением от ориентации  $\langle 001 \rangle$  на некоторый угол (чтобы сделать эффект несистематических взаимодействий очень малым), при толщине в одно экстинкционное расстояние процентное отношение энергии, содержащейся в двух главных пучках, составляет около 99%. С увеличением толщины процентное отношение энергии в двух главных пучках постепенно увеличивается до 99,67% для очень больших толщин. Таким образом, слабые пучки теряют энергию медленно. В диапазоне толщин в несколько тысяч ангстрем, который представляет обычный предел наблюдаемости, их вклад уменьшается примерно в 2 раза.

С увеличением толщины можно наблюдать, что два сильных пучка делят между собой энергию почти одинаково, но осциллируют все меньше и меньше. Коэффициент поглощения, связанный с осцилляциями интенсивности, больше, чем полный коэффициент поглощения. Такое поведение характерно для эффекта Боррмана, хотя для электронов этот эффект не так ярко выражен, как для рентгеновских лучей.

Для более тяжелых атомов или для больших размеров элементарных ячеек, или для ориентаций, дающих больше несистемати-



Фиг. 15.3. Кривая, аналогичная показанной на фиг. 15.2, но для кристалла CdS в ориентации  $\langle 120 \rangle$  при выполнении условия Брэгга для отражения (0002) и лишь с систематическими взаимодействиями. (Согласно работе Фишера [138].)

ческих взаимодействий, процентное отношение энергии, содержащейся в слабых пучках, выше. Например, в случае золота, когда условие Брэгга удовлетворяется для отражения (200) и существуют только систематические взаимодействия, процентное отношение энергии в слабых пучках уменьшается от  $\sim 13\%$  при  $200 \text{ \AA}$  до  $4,2\%$  при толщине, большей  $\sim 5000 \text{ \AA}$ . Для нецентросимметричной структуры CdS, когда удовлетворяются условия отражения для (002), условие двухволновой дифракции вновь плохо выполняется; при этом для изменений интенсивностей существуют значительные отклонения от синусоидального закона, и около  $25\%$  энергии рассеивается в слабые пучки для больших толщин (фиг. 15.3).

Можно заключить, что в пределах нескольких экстинкционных расстояний может быть установлено некоторое приближение к двухволновой ситуации. Для высокосимметричных ориентаций простых кристаллических структур на два основных пучка может приходиться всего несколько процентов энергии. Средняя суммарная интенсивность слабых пучков тогда медленно уменьшается с толщиной, до тех пор пока при нескольких тысячах ангстрем (что лежит за пределами обычного диапазона наблюдений для электронов с энергией  $100 \text{ кэВ}$ ) интенсивность не станет составлять  $1\%$  от всей энергии. Слабые пучки продолжают осциллировать, в то время

как осцилляции основных пучков становятся меньше. Эта предельная ситуация может нарушиться за счет несовершенств кристаллов. Вычисления Гудмана [166] показывают, что единичный дефект может возобновить сильные осцилляции основных пучков и значительно увеличить слабые пучки.

Помимо уменьшения энергии двух основных пучков, наличие слабых пучков также изменяет наблюдаемое экстинкционное расстояние, которое измеряется периодом осцилляций. Для сильных внутренних отражений от простых материалов слабые пучки уменьшают экстинкционное расстояние на  $5-10\%$  [165, 195].

Сейчас полностью признается, что вклад  $n$ -волновых взаимодействий увеличивается с ростом ускоряющего напряжения. Для иллюстрации этой зависимости используют наблюдения периодов полос равной толщины. Например, Мазель и Эроль [298] теоретически и экспериментально показали, что экстинкционное расстояние для рефлекса 111 алюминия отличается от двухволнового значения примерно на  $10\%$  при  $50 \text{ кэВ}$ ,  $16\%$  при  $500 \text{ кэВ}$  и  $22\%$  при  $1200 \text{ кэВ}$ .

По причинам, которые не так хорошо понятны, как в двухволновом случае, относительно простое изменение интенсивности дифрагированного пучка с толщиной может произойти в случае, когда падающий пучок почти параллелен главной оси кристалла. Вычисления Фишера [138] для пучка, параллельного оси [001] кристалла CuAu, воспроизведенные на фиг. 10.4, показывают, что без учета поглощения все пучки осциллируют синусоидально с одинаковой периодичностью. Все интенсивности дифракционных пучков осциллируют в фазе друг с другом, но противоположны по фазе падающему пучку.

В присутствии поглощения и для других структур соотношение между периодами и фазами не такое точное. Это показано на примере вычислений, сделанных П. Л. Фейесом в связи с изучением повторения с толщиной изображений решетки, полученных, когда пучок параллелен оси  $b$  кристалла  $\text{TiNb}_2\text{O}_6$  [132] (гл. 13).

#### 15.4. Определения структурных амплитуд из полос равной толщины

Для сильных отражений, полученных при двухволновых условиях от почти совершенного кристалла, который имеет форму клина, интенсивности прошедших и дифрагированных пучков будут показывать затухающие синусоидальные колебания с толщиной, давая полосы равной толщины, параллельные краю клина (гл. 9). Согласно уравнениям (9.1) и (9.2), из периодичности полос можно получить структурные амплитуды, если точно известны угол клина и отклонение от угла Брэгга.

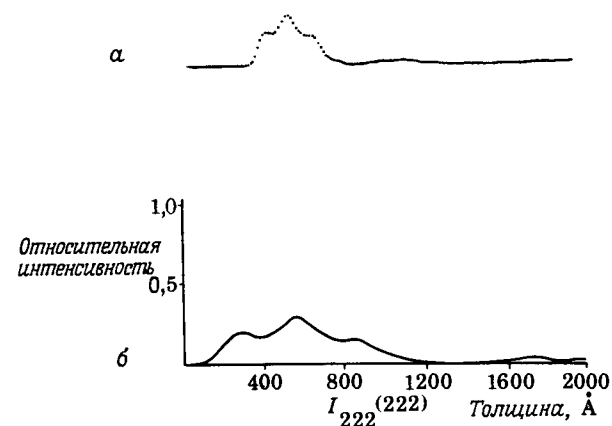
В случае рентгеновских лучей периоды осцилляции интенсивности порядка сотен микрометров. Измерения можно проводить на малоугловых клиньях, вырезанных из почти совершенных кристаллов, с помощью метода рентгеновской топографии, проиллюстрированного на фиг. 9.8 [249]. Однако в случае рентгеновских лучей большую точность, надежность и удобство обеспечивает секционная топография (гл. 9). Обзор экспериментов такого типа дал Като [252]. Он установил, что точность определения абсолютных значений структурных амплитуд, полученных таким путем, может быть  $\sim 1\%$ , а относительные значения можно получать с точностью  $\sim 0,1\%$ <sup>1</sup>. Еще большая точность достигается при измерениях с помощью рентгеновских интерферометров. Так Харт и Милл [177] оценили точность своих измерений структурного фактора для отражения (220) кремния по интерференционным полосам (которые возникают, когда небольшой нерассеивающий зазор разделяет две толстые совершенные параллельные области монокристалла) примерно в  $0,2\%$ .

Для электронов полосы равной толщины наблюдают в темнопольных и светлопольных электронно-микроскопических изображениях. Измерения в принципе можно делать на клиновидных кристаллах размером только в несколько тысяч ангстрем, таких, как небольшие (полученные осаждением из «дыма») кубические кристаллы MgO. Однако существуют практические трудности в определении ориентации таких кристаллов с высокой точностью и выдерживании ориентации постоянной. В наиболее точных измерениях, выполненных до сих пор, использовались клиновидные края больших кристаллов, которые можно жестко закреплять. Тогда с большой точностью ориентации можно определить из картин кикучи-линий, полученных от относительно большой области кристалла.

Многоволновые динамические эффекты неизбежно присутствуют и являются важными в случае дифракции электронов, хотя для относительной простоты наблюдения и вычисления ориентацию выбирают обычно такой, чтобы она давала только систематические взаимодействия. При таком ограничении можно выбрать ориентацию, обеспечивающую максимальную чувствительность для каждого уточняемого параметра.

Можно заметить, что, когда имеют место сильные  $n$ -волновые динамические взаимодействия, полосы равной толщины уже не изменяются по простому синусоидальному закону, как в двухволновом случае. Комбинация структурных амплитуд и соответствующих ошибок возбуждения задает однозначную форму изме-

<sup>1</sup> К лучшим работам по определению абсолютных значений структурных амплитуд для Si с точностью порядка  $0,1-0,2\%$  относятся работы Олдред и Харта [Aldred, M. Hart., A332, 223 (1973)], где использовался указанный метод Като. — Прим. ред.



Фиг. 15.4. Изменение интенсивности с толщиной для отражения (222) от кристалла кремния при выполнении условия Брэгга. а — измерение интенсивности на темнопольном электронно-микроскопическом изображении кристаллического клина; б — вычисленная кривая.

нения интенсивности с толщиной, которую можно определять независимо по шкале (некоторого параметра) изображения. Следовательно, нет необходимости в точном определении угла края кристалла или увеличения электронного микроскопа. Именно с таким случаем встретился Поллард [342, 343] при изучении отражений ( $hhh$ ) от кремния (см. также [93]); (он использовал кристаллические клинья, образовавшиеся при разломе кристалла). Обычно клинья имеют хорошие плоские поверхности, но углы сильно меняются.

Типичные результаты показаны на фиг. 15.4, где а — измеренная интенсивность<sup>1</sup> упруго рассеянных электронов в отражении (222) от кристалла, установленного при угле Брэгга для отражения (222). Измерения проводились с помощью электронного счетчика с использованием электронной вычислительной системы ЕММІЕ [201] с фильтрацией энергии для отсева неупруго рассеянных электронов и при ускоряющем напряжении 65 кэВ. Теоретическая кривая интенсивности (б) вычислена для уточненных значений структурных амплитуд. Вычисления сделаны с использованием 11 пучков для систематических отражений при тщательном ис-

<sup>1</sup> См. также работу Мейер-Эмзен: G. Meyer-Ehmsen, Zs. Phys., 218, 352 (1969), где предложен более надежный способ получения кривой качания — от плоской пластинки кремния. Эта кривая имеет почти симметричную форму с побочными максимумами маятникового решения. Ее параметры отличаются от значений, вычисленных в двухволновом приближении на величины порядка  $3-5\%$ . — Прим. ред.

следовании возможных ошибок, связанных с эффектами несистематических взаимодействий, неупругого рассеяния и конечной расходимости пучка.

Из этих и других кривых, полученных для других ориентаций, структурные амплитуды, найденные для отражений (111) и (222), соответственно равны 5,02 и 0,105 В с постоянно установленным пределом ошибки около 5%. Для сферически-симметричных атомов в отражении (222) структурная амплитуда должна быть равна нулю. Полученное значение является мерой существующей ковалентной тетраэдрической связи. Оно находится в блестящем согласии со значением 0,107 В, выведенным Даусоном [110] из анализа результатов рентгеновской дифракции<sup>1</sup>.

### 15.5. Структурные амплитуды из кривых качания

Дальнейший ряд экспериментальных методов получения структурных амплитуд зависит от измерения интенсивностей дифракции как функции угла падения падающего пучка. Для дифракции рентгеновских лучей эксперимент, дающий непосредственные и точные данные о структурных амплитудах, заключается, по-видимому, в измерении ширины брэгговского отражения от поверхности большого совершенного кристалла при строгих двухволновых условиях [255, 256]. Теоретическая кривая (гл. 9) имеет ширину, пропорциональную  $|F_h|$ . Эта ширина на практике увеличивается за счет угловой ширины падающего пучка, но если последний получают от двухкристального спектрометра, используя асимметричные отражения от совершенных кристаллов [261], угловую ширину можно довести до  $0,10''$  и на нее можно сделать точные поправки.

Таким способом была измерена ширина отражения 422 от кремния, равная  $2,95''$ , из которой найдено значение амплитуды атомного рассеяния с ошибкой, оцениваемой примерно в 0,3%; точность можно было улучшить при небольших усовершенствованиях аппаратуры. Точность повышается, а сам метод становится более разносторонним при использовании трехкристального устройства [317].

В экспериментах по дифракции электронов ситуация осложняется присутствием  $n$ -волновых динамических дифракционных эффектов. Кроме этого, в брэгговском случае отражения от поверхности большого кристалла возникают трудности, когда используют электроны с энергией от 20 до 100 кэВ, потому что при малых углах Брэгга и небольших углах падения (1 или  $2^\circ$  относительно поверхности) интенсивности и ширина отражений чрезвычайно чувствительны к отклонениям поверхности от плоскости и изменениям атом-

ной структуры кристалла в поверхностных слоях [62]. Однако при прохождении через тонкие совершенные кристаллы корреляция экспериментальных наблюдений с теоретическими вычислениями может быть сделана с гораздо большей уверенностью. Крейтле и Мейер-Эмзен [264] получили кривые качаний для кристаллов кремния толщиной 1200 и 2700 Å с использованием электронов при ускоряющем напряжении 71 кВ. Сравнивая их с теоретическими кривыми, полученными с учетом взаимодействий 6 или 18 систематических отражений, они вычислили значения структурных амплитуд для отражений (111) и (222) (5,16 и 0,1 В) в разумном согласии с результатами других методов.

Наиболее широкие и точные определения структурных амплитуд сделаны с помощью дифракционного метода сходящегося пучка (гл. 9), который эквивалентен методу кривых качания с тем исключением, что вместо измерения дифракционных интенсивностей в виде функции угла поворота кристалла для параллельного падающего пучка здесь имеется набор углов падения падающего пучка, и соответствующее изменение интенсивности дифракционного пучка появляется на профиле расширенных дифракционных пятен. Этот метод развили и применили к изучению структурных амплитуд кристаллов MgO Гудман и Лемфул [165]. Дальнейшее изучение метода и оценку нескольких возможных источников ошибок провел Мак-Магон [299]. В этом методе использована небольшая область совершенного плоскопараллельного кристалла диаметром около 200 Å. По-видимому, для большинства любых устойчивых кристаллов возможно найти подходящие области. Однако соединение MgO имеет то преимущество, что оно может давать совершенные плоскопараллельные неизогнутые кристаллы, не имеющие дефектов, видимых в электронном микроскопе, и с областями в несколько квадратных микрометров.

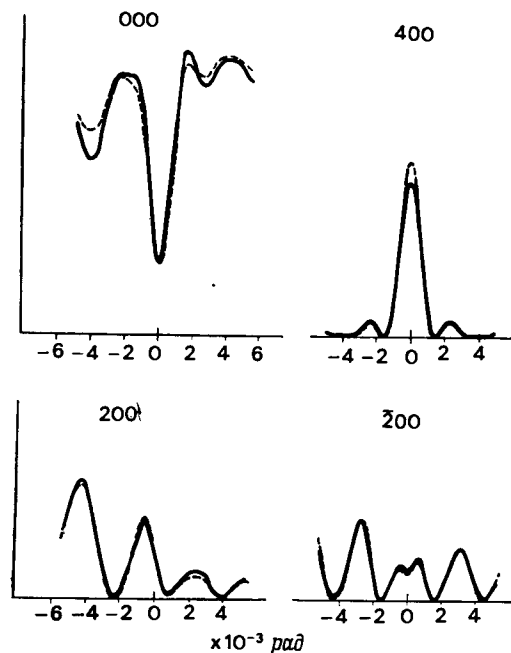
Результаты работы этих авторов на MgO могут быть кратко обобщены следующим образом.

а) Толщину кристалла можно найти приблизительно из почти кинематических кривых отражений [см. (9.5)] для слабых далеких пучков. Тогда значение толщины становится параметром в вычислениях и уточняется вместе со структурными амплитудами, до тех пор пока оно не будет определяться с точностью, возможно,  $5\text{Å}$  при толщине кристалла  $1000\text{Å}$ .

б) Степень соответствия между экспериментальными и теоретическими интенсивностями для систематических отражений  $h00$  для кристалла MgO показана на фиг. 15.5.

в) Для тщательно выбранных ориентаций с использованием картин К-линий, полученных с широким конусом падающих лучей, действие несистематических взаимодействий можно свести к минимуму. При включении несистематических взаимодействий в двумерные вычисления отражений  $h00$  при этих ориентациях для

<sup>1</sup> См. А. С. Авиллов, Р. М. Имамов, З. Г. Пинскер, А. Ф. Федотов, Кристаллография, 18, 4, 840 (1973). — Прим. ред.



Фиг. 15.5. Экспериментальные (штриховые линии) и вычисленные (сплошные линии) распределения интенсивностей по ширине пятен в дифракционных картинах в сходящемся пучке от тонкого кристалла MgO, установленного под углом Брэгга для отражения 400 только с систематическими взаимодействиями. (Согласно работе Гудмана и Лемпфула [165].)

лучшего согласия с наблюдениями требуется изменить структурные амплитуды на 1%. Фиг. 15.6 показывает, что такие вычисления, использующие  $V_{200} = 6,93$  В, согласуются с вычислениями, включающими только систематические взаимодействия, если взять  $V_{200} = 7,00$  В. Следовательно, при определении структурных амплитуд пренебрежение несистематическими взаимодействиями для большинства симметричных ориентаций должно дать ошибку порядка 1%. Для других же явно симметричных ориентаций ошибка может достигать 2% и более, в то время как для произвольно выбранных ориентаций ошибка будет еще выше. Для систематических отражений  $hhh$  действие несистематических отражений, по-видимому, менее важно.

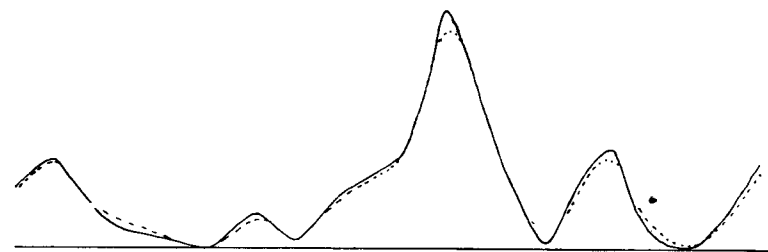
г) Распределения интенсивности дифрагированных пучков, за исключением центрального пучка 000, не очень чувствительны к предполагаемому виду функции поглощения или к соответствующим мнимым частям структурных амплитуд.

д) Если учесть все известные источники возможных ошибок, то значения структурных амплитуд с постоянными оценками ошибки равны  $V_{111} = 1,78 \pm 0,03$ ,  $V_{200} = 6,87 \pm 0,04$  и  $V_{222} = 3,99 \pm 0,06$  В.

Исследования в сходящемся пучке, сделанные для других веществ, не использованы в такой же степени для уточнения структурных амплитуд. Работа Гудмана и Лемпфула [167] на CdS рассматривалась больше с точки зрения симметрии дифракционных картин и продемонстрировала нарушение закона Фриделя в отсутствие центра симметрии. Изучение золота Линчем [294] послужило демонстрацией того, что значительные дифракционные интенсивности могут быть получены от точек обратной решетки, находящихся за пределами плоскости обратной решетки, которая дает основные отражения двумерной дифракционной картины.

В качестве возможных способов получения точных структурных амплитуд были испробованы различные другие экспериментальные ситуации. Стидс [362] использовал изгибные контуры на электронных миксфотграфиях изогнутых клиновидных кристаллов; он обнаружил изменение прошедшей и дифракционной интенсивностей как с толщиной, так и с ориентацией кристалла. Сделано сравнение с картинами, полученными машинным расчетом с использованием того же самого типа ограниченной «серой шкалы», как и в методике изображения дислокаций по Хиду [185] (гл. 18).

Лемпфул и Рейссланд [285] проверили возможности получения информации из тонкой структуры преломленных дифракционных пятен, которые дают клиновидные кристаллы.



Фиг. 15.6. Влияние несистематических взаимодействий на профиль пятна для отражения 400 в дифракционных картинах от кристалла MgO, установленного почти под углом Брэгга для отражения 200, полученных в сходящемся пучке (Согласно работе Мак-Магона [299].)

Видно хорошее согласие для вычисления только с систематическими взаимодействиями с использованием  $V_{200} = 7,00$  В и двумерных вычислений, включающих несистематические взаимодействия с  $V_{200} = 6,93$  В.

### 15.6. Релятивистские эффекты

В результате релятивистского увеличения массы с ростом ускоряющего напряжения электронов  $n$ -волновые динамические эффекты при дифракции электронов становятся все более и более существенными. Это видно из волнового уравнения (8.1), где потенциал  $\varphi(\mathbf{r})$  умножается на  $2me/h^2$ , давая  $v(r)$  и коэффициенты Фурье, которые входят в динамические уравнения. Тогда для напряжения  $E$

$$v_h(E) = (1 + eE/m_0c^2)v_h(0) \equiv Rv_h(0). \quad (15.1)$$

Релятивистский множитель  $R$  равен  $\sim 1,2$  для 100 кэВ и 2 для 500 кэВ, так как  $m_0c^2 = 510,9$  кэВ.

Из разложений типа рядов Борна [см. (1.16) или (1.17)] видно, что  $R$  входит во второй, третьей и более высокой степенях в члены двойного, тройного и многократного рассеяния, которое, следовательно, становится все более важным с увеличением напряжения. Если эти члены не все одного знака, может существовать напряжение, при котором интенсивность отдельного отражения стремится к нулю. Это часто наблюдалось в относительно простых случаях, включающих взаимодействия только систематического ряда отражений для некоторых несложных кристаллических структур, и использовалось для получения соотношения между структурными амплитудами и отсюда — точных значений для отдельных структурных амплитуд.

Нагата и Фукухара [316] и Фишер и др. [141] наблюдали исчезновение экстинкционных контуров, соответствующих второму порядку отражения при определенном критическом напряжении  $E_c$ . О соответствующих исчезновениях кичуци-линий второго или более высоких порядков в дифракционных картинах от толстых кристаллов при критическом напряжении сообщали Уеда [380] и Ватанабе и др. [390]; аналогичные эффекты в дифракционных картинах в сходящемся пучке наблюдал Белл [18].

Этот эффект Уеда [380] и Ватанабе и др. [390] первоначально объяснили с помощью потенциалов Бете (гл. 8). Второе приближение Бете дает

$$v'_i(E) = R \left[ v_h(0) - R \sum_{g \neq 0, h} \frac{v_g(0)v_{h-g}(0)}{\chi^2 - k_g^2} \right], \quad (15.2)$$

где  $\chi$  — волновое число для среднего потенциала кристалла и  $k_g$  — волновое число для отражения  $g$ . Знаменатель, таким образом, пропорционален ошибке возбуждения  $\zeta_g$ . Если удовлетворяется условие Брэгга для отражения  $h$ , то он становится просто равным  $g(h-g)/d_1^2$ , где  $d_1$  — расстояние для первого порядка отражения.

Для второго порядка отражения  $h = 2$ , и основной вклад в

сумму будет при  $g = 1$ ,  $h - g = 1$ . Для простых структур это относительно большой член, так как для многих металлов и соединений, имеющих небольшие элементарные ячейки,  $v'_h(E)$  становится равным нулю для значения  $R$ , соответствующего ускоряющему напряжению в диапазоне от 0 до 1000 кэВ.

Приравнивание скобки в (15.2) нулю для экспериментально наблюдаемого значения  $R$  дает связь между структурными амплитудами. Интерес обычно представляет определение структурных амплитуд отражений первого порядка, так как они наиболее сильно подвержены влиянию ионизации и связи атомов в кристаллах. Можно заметить, что структурные амплитуды для более дальних отражений с хорошим приближением даются теоретическими значениями для изолированных атомов. Ватанабе и др. [391] использовали соотношения, полученные из (15.2), для нахождения значений структурных амплитуд первого порядка для ряда металлов.

Использование второго приближения Бете для интерпретации таким путем критических напряжений было сравнено с результатами полных  $n$ -волновых вычислений [130, 391] и было показано, что оно дает точность в определении критического напряжения для многих веществ лучше чем 0,5% (и, следовательно, еще меньшую ошибку для  $v_i$ ).

Дальнейшее описание экстинкционных явлений можно сделать с помощью представления блоховской волны, считая, что при том напряжении, когда экстинкционные контуры исчезают, две ветви дисперсионной поверхности соприкасаются, т.е. совпадают два собственных значения матрицы в уравнении (10.8) [276].

Значения структурных амплитуд, входящие в уравнение (15.2) или соответствующие полной  $n$ -волновой формулировке, зависят от таких факторов, как фактор Дебая—Валлера, параметров дальнего порядка для твердых растворов, концентрации примесных атомов и т.д. Предварительные эксперименты продемонстрировали зависимость критического напряжения от этих величин и указали на возможное применение измерений критического напряжения для их определения.

### 15.7. Поглощение и температурные эффекты

Первые попытки получить экспериментальные значения коэффициентов Фурье функции поглощения,  $\mu_0$  и  $\mu_h$ , для электронов основывались на двухволновых формулах, таких, как (9.6) и (9.7). Но тщательные измерения показали, что эти формулы неточны (см., например, [379]). Коэффициенты поглощения, полученные на этой основе, были ошибочны, потому что в первом приближении  $n$ -волновые дифракционные эффекты могли быть замаскированы эффектами поглощения. Впоследствии Гудман и Лемпфел

[165] и другие показали, что коэффициенты поглощения даже более чувствительны к  $n$ -волновому рассеянию, чем коэффициенты Фурье потенциала. Таким образом, Гудман и Лемпфул нашли, что значение мнимой части структурной амплитуды  $V_{200}^i (= \mu_h/\sigma)$  для отражения 200 от MgO равно 0,14 В, тогда как, если бы они интерпретировали свои измерения в соответствии с двухволновой теорией, результат был бы равен 0,3 В.

Как мы уже отмечали (гл. 4), коэффициенты поглощения для электронов не являются внутренними свойствами кристалла, но в зависимости от экспериментальных условий будут иметь разные значения<sup>1</sup>. Следовательно, хотя согласие с теоретическими приближениями достигается при умножении на величину от двух до трех, эти результаты могут не иметь такого же фундаментального значения, как в случае определения структурных амплитуд при упругом рассеянии.

За исключением члена  $\mu_0$ , который дает общее уменьшение интенсивности всех дифракционных пучков или изображений, главный вклад в коэффициенты поглощения  $\mu_h$  вносит тепловое движение атомов. Поэтому значения этих коэффициентов будут сильно меняться с температурой. Это продемонстрировано, например, в наблюдениях Мейера [302].

Интенсивности дифракции или изображения также будут зависеть от температуры через фактор Дебая—Валлера, на который умножаются структурные амплитуды. В двухволновом случае это дает простое сглаженное изменение экстинкционного расстояния. В более сложных  $n$ -волновых случаях температурное изменение может представлять сложную функцию ориентации кристалла, как показал в своих экспериментах и вычислениях Гудман [168]. В соответствии с этим коэффициенты поглощения зависят от числа и силы взаимодействующих дифракционных пучков.

### 15.8. Определение симметрии кристалла

Как упоминалось в гл. 5 и 6, эксперименты по дифракции, для интерпретации результатов которых применяется кинематическое приближение, могут дать информацию, касающуюся некоторых элементов симметрии структуры кристалла; но эти эксперименты имеют весьма ограниченную ценность, когда нужно выявить те элементы симметрии, которые сказываются не на амплитудах отражений, а на их относительных фазах. Это ограничение выражено законом Фриделя; наиболее очевидный пример — это то, что наличие или отсутствие центра симметрии определить нельзя.

<sup>1</sup> Это замечание автора, по-видимому, следует отнести к экспериментам, не отличающимся достаточной тщательностью и полнотой. — *Прим. ред.*

Для динамического рассеяния, включающего взаимодействия двух или более дифракционных пучков между собой и с падающим пучком, это ограничение снимается. Наблюдаемые интенсивности зависят от относительных фаз участвующих отражений. В рентгеновской дифракции это известно уже много лет; теоретическое и экспериментальное исследование см., например, в работе Колеллы [63], который изучил относительные интенсивности разных отражений непрямого возбуждения от кристалла германия.

Нарушение закона Фриделя в электронных дифракционных картинах на отражение от больших кристаллов наблюдали и обсуждали Мияке и Уеда [303]; теоретическое объяснение см. в работах Кору [260] и Мияке и Уеды [304], которые использовали трехволновую динамическую трактовку.

Из опыта хорошо известно, что может оказаться так, что электронные дифракционные картины, как на прохождение, так и на отражение, дадут меньше информации о симметрии, чем мы получили бы в случае кинематического рассеяния, поскольку присутствие систематических погасаний, ожидаемое при наличии винтовых осей или скользящих плоскостей, уже не будет очевидным. «Запрещенные» отражения иногда могут оказаться такими же сильными, как и «разрешенные».

Для специального случая совершенного кристалла в какой-либо высокосимметричной ориентации Каули и Муди [79] предположили, что дифракция электронов на прохождение должна дать информацию о симметрии проекции структуры слоев, перпендикулярных пучку, включая систематические погасания. Это предположение уточнено Каули и др. [82]; окончательную формулировку в отношении природы информации о симметрии, получаемой при дифракции электронов в присутствии эффектов сильного динамического рассеяния, дали Йеннес и Муди [157].

Качественно выводы можно обобщить следующим образом. Если все плоскости, перпендикулярные пучку, имеют одинаковые элементы симметрии и определенные оси, связанные этими элементами симметрии для различных слоев, точно накладываются на направление пучка, то систематические погасания, связанные с этими элементами симметрии, будут строго выполняться для любой толщины кристалла. Например, если существует плоскость скольжения, параллельная пучку, с соответствующей осью, перпендикулярной пучку, нечетные порядки отражений в направлении этой оси будут строго запрещены.

С другой стороны, если существует винтовая ось или плоскость скольжения, для которой это не точно выполняется, но для которой проекция элементарной ячейки в направлении пучка имеет симметрию, дающую запрещенные отражения, то для толстых кристаллов эти отражения не должны быть полностью запрещены, но будут, вероятно, очень слабыми. Это могло бы относиться, например,

к случаю тройной винтовой оси, перпендикулярной пучку. Три атома, связанные этой винтовой осью, не должны быть точно эквивалентны по отношению к электронному волновому полю в кристалле, потому что это волновое поле будет функцией координаты  $z$ -направления пучка и три атома не будут иметь одинаковые  $z$ -координаты.

Йённес и Муди [157] представили более точные аргументы с помощью величин обратного пространства. Из этих аргументов сразу следует, что для нецентросимметричного кристалла интенсивности для отражений  $h$  и  $\bar{h}$  не обязательно одинаковы.

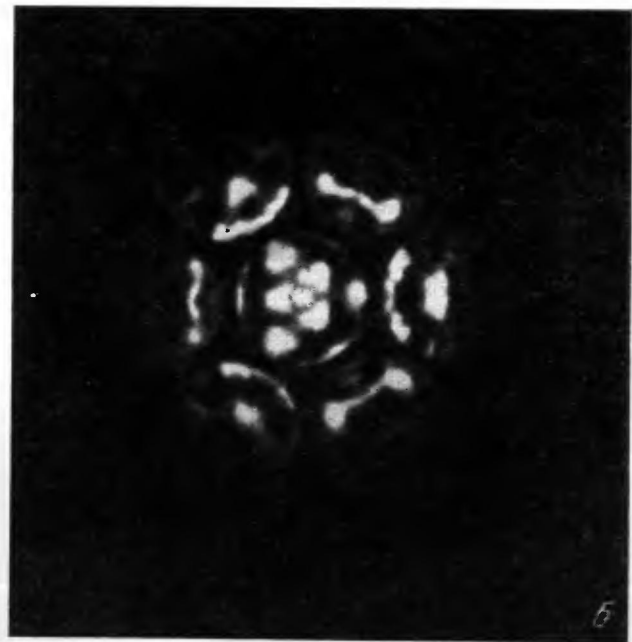
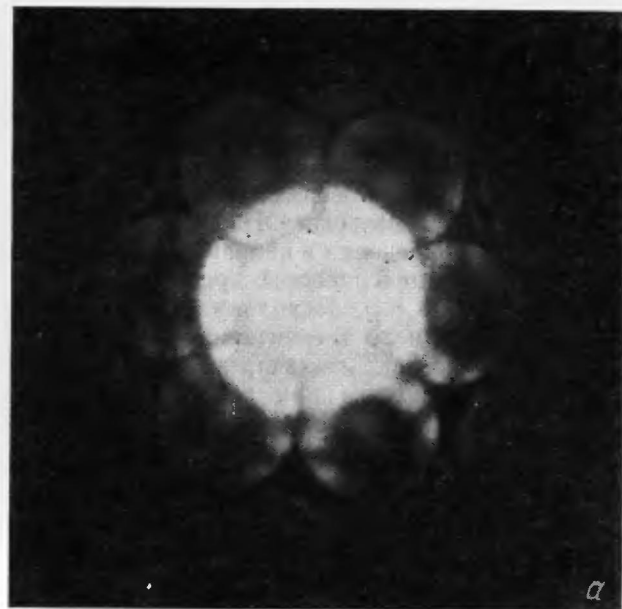
Сильные отклонения от закона Фриделя и вытекающая отсюда возможность определить отсутствие центра симметрии и абсолютную полярность нецентросимметричной структуры четко продемонстрированы [167] при изучении CdS методом дифракции в сходящемся пучке и с помощью различных темнопольных электронных микрофотографий  $180^\circ$ -ных двойниковых границ кристаллов  $\text{BaTiO}_3$  [202, 369, 370]<sup>1</sup>.

Картины от CdS в сходящемся пучке также ясно продемонстрировали, что для случая, когда падающий пучок точно параллелен какой-либо главной оси, наблюдаются систематические погасания, соответствующие симметрии проекции структуры элементарной ячейки, хотя отражения появляются уже при отклонении направлений падающего пучка от этой главной оси на небольшую долю градуса. (См. также фиг. 13.4, в.)

Важный момент, который необходимо отметить в этой связи, заключается в том, что симметрия и интенсивности электронной дифракционной картины на прохождении отражают симметрию кристалла, а не симметрию элементарной ячейки. Так, для графита с направлением падающего пучка вдоль оси  $c$  проекция структуры является гексагональной и большинство дифракционных картин (фиг. 15.7, а) показывают гексагональную симметрию. Но если существует дефект упаковки в кристалле графита, но не в середине его, так что получается ромбоэдрическая последовательность упаковки (...АВАВАСАС...), симметрия проекции кристалла будет тригональной и в результате может появиться дифракционная картина, имеющая тригональную симметрию, как это видно на фиг. 15.7, б, взятой из работы Джонсона [235]<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Очевидно, что закон Фриделя не имеет отношения к симметрии объекта, состоящего из доменов, хотя подобные наблюдения имеют методический интерес. — Прим. ред.

<sup>2</sup> По поводу этого абзаца можно сделать два замечания. Во-первых, в случае гексагональных структур выбирается элементарная ячейка, не обладающая гексагональной симметрией. Во-вторых, если исследуется кристалл с нарушениями, то его симметрия может изменяться или исчезать полностью. — Прим. ред.



Фиг. 15.7. Дифракционные картины в сходящемся пучке от кристаллов графита с падающим пучком, параллельным оси  $c$ .  
 а — гексагональная симметрия для совершенного кристалла; б — тригональная симметрия, соответствующая кристаллу, который имеет один или более дефектов упаковки.



Рассмотрим еще один пример, когда периодичность (или симметрия) отдельных слоев атомов, перпендикулярных пучку, не совпадает с периодичностью (или симметрией) проекции элементарной ячейки. Тогда, если кристалл содержит не целое число элементарных ячеек, периодичность или симметрия проекции кристалла будет такая же, как для отдельных слоев. Например, кристаллы золота, ориентированные для наблюдения в направлении  $[111]$ , показывают четкую периодичность интенсивностей дробных порядков отражений (таких, как  $4/3$ ,  $2/3$ ,  $-2/3$ ), поскольку отдельные слои атомов золота суммируются, а число элементарных ячеек в них нецелое [294]. Сильное изменение вклада «запрещенных» отражений в интенсивности нечетного порядка при добавлении на поверхности кристалла слоев толщиной, меньшей, чем толщина элементарной ячейки в данном направлении, обнаруживают также кристаллы  $\text{MoO}_3$  [169]. Это открывает большие возможности для исследования ступенек на поверхности кристаллов и других дефектов поверхности с помощью темнопольной электронной микроскопии [521].

## Мозаичные кристаллы и поликристаллические материалы

### 16.1. Общая часть

Для применения кинематической теории дифракции необходимо сделать предположение о том, что кристаллы являются или очень мелкими или «идеально несовершенными». Напротив, динамическая теория была развита для идеально совершенных кристаллов с приложением ее к рассеянию в несовершенных кристаллах; при этом теория становится все более сложной и трудной для использования по мере того, как отклонение от идеальной структуры растет. В интервале между предельными случаями, которые можно приближенно описать этими относительно простыми теориями, лежит большое число встречающихся на практике задач. Структуры материалов, обычно доступных для изучения дифракционными методами, часто далеки от соответствия любому из имеющихся приближений. Они могут иметь сложный набор как протяженных, так и локализованных дефектов, распределение которых не является ни беспорядочным, ни изотропным. Разброс ориентаций кристаллической решетки может быть либо очень малым, либо очень большим, а изменения в ориентациях могут быть дискретными [только на вполне определенных плоскостях (границах зерен)] или непрерывными (включая нарушения решетки).

Общая теория дифракции, способная учесть все эти факторы, вряд ли возможна, и детальные данные о форме и распределении дефектов кристалла и разрывов сплошности между зернами, которые были бы необходимы для такой теории, редко являются доступными.

Для того чтобы иметь дело с множеством экспериментально важных условий, были введены подходящие идеализированные модели и сделаны полезные теоретические приближения. Вопрос о приемлемости этих моделей и приближений решается скорее с точки зрения их практического удобства, а не в зависимости от их точности в представлении физической ситуации или от теоретической строгости.

Во многих случаях возможность получить относительно простую модель связана с усреднением интенсивностей, что и произво-

дится, когда когерентность падающего излучения и разрешение дифракционной картины ограничены. Это является основой, например, предположения о том, что интенсивности, которые дают кристаллиты, имеющие различные ориентации, могут складываться некогерентно.

## 16.2. Мозаичные кристаллы

### 16.2.1. Модель мозаичного кристалла

Самой первой моделью, введенной для объяснения кинематической природы рассеяния на макроскопических кристаллах, была модель *мозаичного кристалла* Дарвина [108]. Согласно этой модели, кристалл состоит из небольших совершенных кристаллических блоков, настолько малых, что дифракция на каждом из них в отдельности дается кинематическим приближением, а сами блоки произвольно распределены по ориентации в диапазоне углов, который гораздо больше угловой ширины отражения от отдельного кристалла.

Эта модель осталась полезной даже после того, как детальное изучение структуры кристаллов с помощью электронного микроскопа и другими методами показало, что ее соответствие действительной структуре часто весьма недостаточное. Для некоторых материалов установлено, что большинство дислокаций соединяются, давая в совокупности сетки дислокаций, образующие малоугловые границы зерен. Эти границы разделяют области кристалла, имеющие лишь небольшие нарушения. Для многих металлов существуют клубки дислокаций и другие дефекты, которые дают статистические скопления искажений и изменение ориентации решетки более или менее произвольное, но непрерывное. В других материалах почти такой же эффект дают нарушения упаковки, микродвойники, примеси и другие дефекты. Часто существует сильная анизотропия, поскольку дефекты встречаются преимущественно на особых кристаллографических плоскостях или на особых направлениях.

Диффузное рассеяние, обязанное дефектам, и изменение интенсивностей четких брэгговских отражений из-за псевдотемпературных эффектов были описаны в других главах. Здесь же мы рассмотрим только интенсивности брэгговских отражений в связи с кинематическим и динамическим приближениями.

### 16.2.2. Кинематические интегральные интенсивности

Для мозаичного кристалла мы можем считать, что за счет усреднения преобразований формы для отдельных кристаллов распределение рассеивающей способности вокруг всех точек обрат-

ной решетки одинаково расширяется. Кроме того, за счет распределения кристаллов по ориентациям максимум рассеивающей способности будет размазан в двух измерениях по поверхности сферы с центром в начале координат обратного пространства.

В большинстве работ по рентгеновской дифракции измеряют рассеивающую способность, проинтегрированную в трех измерениях по всему максимуму рассеивающей способности, что дает сумму интенсивностей от всех отдельных кристаллитов. Тогда, согласно Уоррену [388], для кристалла, повернутого с угловой скоростью  $\omega$  через положение Брэгга, эта интегральная интенсивность будет равна

$$E = \frac{I_0}{\omega} \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \frac{\lambda^3 V |F_T|^2}{\Omega^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right), \quad (16.1)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего пучка,  $V$  — объем образца,  $F_T$  — структурная амплитуда, умноженная на температурный фактор,  $(1 + \cos^2 2\theta)/2$  — поляризационный фактор и  $\sin^{-1} 2\theta$  — фактор Лоренца.

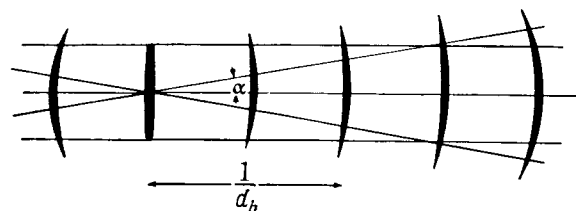
В случае дифракции электронов интенсивности, приближающиеся к интенсивностям для кинематического рассеяния от монокристаллов, даются только очень тонкими кристаллическими слоями, поперечные размеры которых обычно гораздо больше их толщины. Наиболее частая причина разориентации отдельных частей кристалла — изгиб кристалла за счет вращения вокруг осей, лежащих приблизительно параллельно слою. Из-за малой толщины кристалла рассеивающая способность вокруг точек обратной решетки сильно вытянута в направлении, почти параллельном падающему пучку, что можно представить сверткой распределения рассеивающей способности с  $\pi^{1/2} C \exp\{-\pi^2 C^2 \omega^2\}$ , где  $C$  — средняя толщина кристалла и  $\omega$  — соответствующая координата обратного пространства.

Если средний угловой разброс ориентаций равен  $\alpha$ , то существует суммарное удлинение пиков рассеивающей способности, представляемое приблизительно сверткой с

$$(\pi^{1/2} d_h / \alpha) \exp\{-\pi^2 d_h^2 \omega^2 / \alpha^2\},$$

где  $d_h$  — расстояние решетки для отражения  $h$ ; примерное распределение дано на фиг. 16.1. Тот факт, что разориентация дает пики конечной кривизны и ширины в первом приближении, можно не учитывать.

Интенсивность дифракционного пятна, интегрированная на фотопластинке, дается тогда пересечением сферы Эвальда с соответствующим пиком как



Фиг. 16.1. Удлинение и изгиб пиков преобразования формы вокруг точек обратной решетки для изогнутого тонкого кристалла. Угловой разброс по ориентациям равен  $\alpha$ .

$$I_h = I_0 \frac{\sigma^2 |\Phi_h|^2}{\Omega^2} \frac{\pi^{1/2} C d_h V}{(C^2 \alpha^2 + d_h^2)^{1/2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{\pi^2 C^2 d_h^2 \omega^2}{C^2 \alpha^2 + d_h^2} \right\} \quad (16.2)$$

с  $\omega$ , равным ошибке возбуждения  $\zeta_h$  для отражения  $h$ . Здесь  $\Phi_h$  — коэффициент Фурье распределения потенциала. Для электронов с высоким ускоряющим напряжением и большим угловым разбросом ориентаций в первом приближении можно считать, что экспонента равна нулю, и выражение (16.2) примет вид<sup>1</sup>

$$I_h = I_0 \frac{\sigma^2 |\Phi_h|^2}{\Omega^2} \frac{\pi^{1/2} d_h V}{\alpha}. \quad (16.3)$$

Если экспонента в (16.2) не равна нулю, эффект будет аналогичен действию на интенсивности добавочного температурного фактора.

### 16.2.3. Экстинкционные эффекты

Дарвин [108] указал, что приближение кинематического рассеяния на идеальном мозаичном кристалле может давать значительные ошибки по разным причинам. Он различал два типа «экстинкционных» эффектов, которые могут уменьшать интенсивность ниже кинематического значения.

Общепринято, что первичная экстинкция существует, если отдельные совершенные кристаллические блоки слишком велики, чтобы допустить предположение о кинематическом рассеянии. В предположении двухволновой дифракции это приближение не выполняется для значительных величин  $F_h H$  для рентгеновских лучей или  $\sigma \Phi_h H$  для электронов, где  $H$  — толщина кристалла. Таким образом, для данного размера кристалла можно ожидать, что

<sup>1</sup> См. [381]. — Прим. ред.

наибольшему воздействию будут подвергаться более сильные отражения, а более слабые будут почти кинематическими. Это, разумеется, не применимо при  $n$ -волновых условиях дифракции электронов.

Даже в отсутствие первичной экстинкции может существовать эффект, известный как вторичная экстинкция, который связан с повторной дифракцией падающего пучка на нескольких отдельных мозаичных блоках. Интенсивность пучка, падающего на один мозаичный блок, может уменьшиться за счет дифракции при рассеянии на нескольких предшествующих блоках, имеющих почти такую же ориентацию. Этот эффект будет наблюдаться в основном для первых отражений, для которых угловой диапазон отражения от небольшого объема относительно велик, для отражений, имеющих большие структурные амплитуды, и для образцов с небольшим разбросом мозаики или большими размерами.

Как было установлено, вторичная экстинкция особенно существенна при дифракции нейтронов. Блоки мозаики очень малы, чтобы давать эффекты первичной экстинкции, но при дифракции нейтронов, чтобы получить значительные дифракционные интенсивности от относительно слабых источников, обычно используют относительно большие образцы.

Поскольку тот или другой тип экстинкции часто встречается для кристаллов, используемых при рентгеноструктурном анализе, большое значение имеет практический метод введения поправок на экстинкцию. Этот метод был предложен Захариасеном [402] и уточнен Купером и Роузом [64] и Беккером и Коппенсом [17]. Трудность трактовки когерентных взаимодействий в сильно несовершенном и неоднородном кристалле преодолевается благодаря предположению о том, что усреднение по членам, чувствительным к фазе, можно сделать до, а не после рассмотрения взаимодействия пучков. Следовательно, используют систему дифференциальных уравнений, аналогичных (10.32), но для интенсивностей, а не для амплитуд; таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_0}{\partial x_1} &= -\sigma(I_0 - I), \\ \frac{\partial I}{\partial x_2} &= -\sigma(I - I_0), \\ \frac{\partial I_0}{\partial x_1} + \frac{\partial I}{\partial x_2} &= 0. \end{aligned} \quad (16.4)$$

Здесь  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и дифракционного пучков в точке кристалла с координатами  $x_1, x_2$ , измеренными вдоль направлений падающего и дифракционного пучков [17];  $\sigma$  — сечение рассеяния на единицу объема. Эти уравнения затем инте-

грируют по всем путям лучей в кристалле, что дает выражения для экстинкционного поправочного множителя через кинематическую рассеянную интенсивность на единицу объема, размеры кристалла и разброс мозаики.

#### 16.2.4. Динамические интенсивности при дифракции электронов

Трактовка динамического рассеяния электронов несовершенными кристаллами на той же основе, что и «экстинкционная» трактовка дифракции рентгеновских лучей или нейтронов, вряд ли возможна. В самом деле, в пределах кристаллических областей, гораздо меньших обычного размера блока мозаики, имеют место сильные динамические эффекты; кроме того, на пути пучка электронов при прохождении его через монокристаллический образец редко встречается больше одного или двух блоков мозаики.

Большую часть точечных дифракционных картин, получаемых от несовершенных, изогнутых или мозаичных кристаллов, следует рассматривать как сумму динамических дифракционных картин от отдельных почти совершенных кристаллов. В некоторых случаях, когда перекрываются непараллельные кристаллы, будут существовать эффекты двойной дифракции, при которой дифракционный пучок от первого кристалла действует как первичный пучок для второго кристалла; положения возникающих при этом дифракционных пятен определяются суммами действующих векторов дифракции для отдельных кристаллов. Когда не существует простого соотношения между ориентациями двух кристаллов, направления дважды дифрагировавших пучков таковы, что никакие когерентные взаимодействия с однократно рассеянными пучками не возникают. Этот случай называют *вторичным упругим рассеянием* [69], чтобы показать его отличие от когерентного многократного (динамического) рассеяния.

В целом можно считать, что точечные электронные дифракционные картины от больших областей тонких кристаллических пленок представляют собой усреднение интенсивностей динамической дифракции по некоторому диапазону толщин и ориентаций.

Попытки найти аналитические выражения для интенсивностей дифракции электронов для кристалла, усредненного по ориентации и толщине, не привели к какому-нибудь очень полезному результату [95, 259]. Усреднение интенсивностей, вычисленных с использованием  $n$ -волновой дифракции, по толщине уже выполнено, но усреднение по диапазону углов падения является трудоемким. Существуют указания, что, когда интенсивности в дифракционной картине усреднены одним из двух этих способов или ими обоими, они отвечают картине пятен, которая характеризует кристаллическую структуру, но уже не связана с кинематической дифракцией.

При усреднении по толщине для совершенного кристалла, находящегося в главной ориентации, сохраняются характерные погасания, соответствующие некоторой симметрии свойств кристалла (гл. 14), но для несовершенных кристаллов или после усреднения по ориентации это не обязательно так.

### 16.3. Поликристаллический материал

#### 16.3.1. Идеальные модели

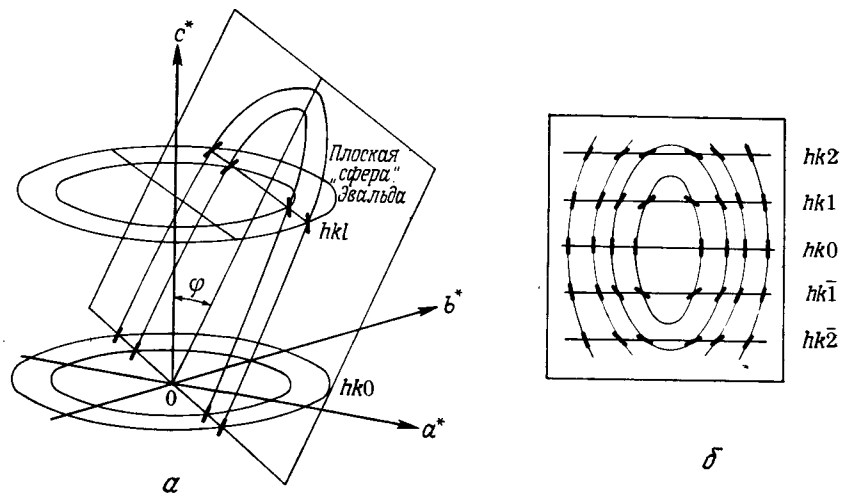
Идеальный поликристаллический материал состоит из очень большого числа небольших, рассеивающих независимо кристаллитов, имеющих полное разупорядочение по ориентации вокруг по крайней мере одной оси. Он может быть в виде тонкого порошка (рыхлого или плотного) или сплошного твердого тела с тесно расположенными сильно разориентированными зернами, как в мелкозернистом куске металла.

Если ориентации кристаллитов совершенно беспорядочны, так что ни одна из осей кристалла не имеет преимущественного направления, дифракционные пучки образуют сплошные конусы лучей с падающим пучком в качестве оси и половиной угла, равной  $2\theta_n$ , где  $\theta_n$  — угол Брэгга для отражения  $\mathbf{h}$ . Пересечение конусов лучей с цилиндрическими пленками в случае дифракции рентгеновских лучей или с плоскими пластинками при дифракции электронов дают хорошо известные картины поликристалла с непрерывными линиями или кольцами.

Преимущественные ориентации кристаллов могут появиться в результате особых условий приготовления образца. Если кристаллиты тонкие, пластинчатой формы, то они обычно лежат большей гранью на поддерживающей пленке, когда образец получен или путем осаждения из суспензии, или в результате механического распыления, или выращен на плоской подложке<sup>1</sup>. Тогда, в идеальном случае, одна кристаллографическая ось, перпендикулярная плоскости пластин, имеет сильную преимущественную ориентацию, но ориентации вокруг этой оси совершенно произвольны. Обычно это характерно для образцов, предназначенных для дифракции электронов, состоящих из очень мелких тонких кристаллов, поддерживаемых тонкой пленкой углерода или другого материала из легкого элемента.

Чтобы проиллюстрировать образование дифракционных картин, полученных от таких образцов, мы можем рассмотреть случай кристаллов, для которых оси  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  лежат в плоскости, ориенти-

<sup>1</sup> Весьма эффективным является метод конденсации молекулярных пучков, полученных при термическом распылении. — *Прим. ред.*



Фиг. 16.2. Получение картины дужек типа кривой текстуры.

Сфера Эвальда пересекает ряд колец, образованных в обратном пространстве точками обратной решетки произвольно ориентированных кристаллов при условии, что все их оси  $c$  параллельны.

раванной по преимуществу параллельно поверхности подложки, так что существует преимущественная ориентация оси  $c^*$ , перпендикулярной подложке. В обратном пространстве из-за произвольности ориентации максимум рассеивающей способности вокруг каждой точки обратной решетки будет размазан в непрерывное кольцо вокруг оси  $c^*$ , как показано на фиг. 16.2. Это кольцо будет резким, если имеется точная преимущественная ориентация оси  $c^*$ , но при любом разбросе ориентаций резкая линия расширится до конечной ширины.

Для удобства мы рассмотрим ромбическую ячейку, для которой  $c^*$  и  $c$  параллельны. Тогда, если падающий пучок быстрых электронов параллелен оси  $c$ , сфера Эвальда будет касательной и близкой к  $a^* - b^*$ -плоскости и параллельной кольцам рассеивающей способности для отражений  $hk0$ . Следовательно, дифракционная картина будет состоять из непрерывных колец, причем из колец, содержащих только отражения  $hk0$ .

Если падающий пучок наклонен на угол  $\varphi$  к оси  $c$ , как показано на фиг. 16.2,  $a$ , почти плоская сфера Эвальда будет рассекают кольца рассеивающей способности на ряды коротких дужек. Дужки  $hk0$  будут находиться на линии, проходящей через центр. На других параллельных линиях будут лежать дужки  $hkl$ , причем всем отражениям, которые имеют одинаковые значения  $l$ , будут отвечать дужки, лежащие на одной линии, как показано на

фиг. 16.2,  $b$ . Эти картины, похожие на рентгенограммы вращения кристалла, широко использовались для целей структурного анализа учеными советской школы [381], которые назвали их *картинами кривых текстур*.

Аналогичного типа картины можно получать от тонких игольчатых кристаллов, в которых преимущественно ориентированы оси игл, например, при вытягивании или выдавливании образца в тонкие стержни, или также при некоторых специальных процессах роста. В таком случае преимущественную ориентацию имеет обычно ось реального пространства (ось  $c$ , а не  $c^*$ ). Падающий пучок тогда обычно перпендикулярен оси волокна и дает дифракционную картину, которая одинакова с типичной рентгенограммой вращения кристалла<sup>1</sup>.

### 16.3.2. Интенсивности кинематической дифракции

Из выражения (16.1) для интегральной интенсивности от малого монокристалла мы можем вывести выражение для суммарной интенсивности в дифракционном конусе, получаемом от неупорядоченного порошка,

$$P = I_0 \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \frac{V^3 \lambda m |F_T|^2}{4\Omega^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin \theta} \right). \quad (16.5)$$

Здесь  $m$  — фактор повторяемости, дающий число эквивалентных отражений, которые имеют одинаковый угол Брэгга и дают вклад в кольцо интенсивности.

Обычно измеряют интенсивность на единицу длины дифракционного кольца, т.е. то, что получается при делении  $P$  в (16.5) на длину окружности кольца,

$$P' = P / 2\pi R \sin 2\theta, \quad (16.6)$$

где  $R$  — расстояние от образца до пленки.

Для дифракционных картин типа кривой текстуры мы можем аналогично различить суммарную интенсивность дужки и интенсивность на единицу длины в центре дужки, которую часто легче измерить. Согласно Вайнштейну [381], для суммарной интенсивности дужки можем записать

$$I_h = I_0 \frac{\sigma^2 |\Phi_h|^2}{\Omega^2} \frac{VR\lambda m}{2\pi r' \sin \varphi}, \quad (16.7)$$

где  $r'$  — радиус кольца рассеивающей способности для отражения  $h$ .

<sup>1</sup> Очевидно, имеются в виду рентгенограммы от текстур (например, проката). — Прим. ред.

Если угловой разброс для дужки равен  $\alpha$  и  $r$  есть ее радиальное расстояние от центра картины, локальная интенсивность на единицу длины будет иметь вид

$$I'_h = I_h / r\alpha. \quad (16.8)$$

### 16.3.3. Анализ профиля линий

Для малого почти совершенного монокристалла распределение рассеивающей способности в обратном пространстве вокруг каждой точки обратной решетки дается фурье-преобразованием функции формы кристалла. Если кристалл изогнут или деформирован или если существуют много таких кристаллов, почти параллельных друг другу, с некоторым распределением по ориентациям или постоянным решетке, то распределение в обратном пространстве будет преобразовываться неким характерным образом, как, например, показано на фиг. 16.1 для частного случая. Следовательно, богатую информацию о размерах кристаллов, разбросе ориентаций, а также разбросе размеров элементарной ячейки можно получить при детальном исследовании распределения рассеивающей способности в обратном пространстве.

Многие материалы промышленного или научного значения таковы, что получить для исследования их монокристаллические образцы невозможно. Например, нельзя работать с монокристаллами при рентгеновских дифракционных исследованиях таких микрокристаллических материалов, как металлы, которые подвергались какой-либо холодной обработке. В этом случае могут быть получены только порошковые рентгенограммы, и единственная информация о форме распределений интенсивности в обратном пространстве вокруг точек обратной решетки малых кристаллитов — это статистически усредненные данные, содержащиеся в профилях интенсивности дифракционных колец.

Разумеется, польза от порошковых рентгенограмм, ограничена в том отношении, что из-за усреднения по всем ориентациям на сфере Эвальда трехмерная функция рассеяния сведена к одномерной. Но зато, с другой стороны, на таких рентгенограммах можно с значительной точностью измерять интенсивности и характерные размеры и проводить детальный анализ с помощью ограниченного числа хорошо выбранных параметров.

Изящный метод, предложенный в начале 50-х годов Уорреном и Авербахом [385, 387], позволяет с помощью анализа фурье-преобразований наборов линий порошковой картины различать вклады от размеров кристалла и от деформаций. С этого времени разносторонне развиваются методы анализа профиля линий, и по этому вопросу накоплена обширная литература (см. [399]).

### 16.3.4. Интенсивности динамической дифракции

В случае порошковых образцов экстинкционные эффекты при дифракции рентгеновских лучей и нейтронов присутствуют в несколько измененной форме. Первичная экстинкция становится важной, если кристаллы очень велики по сравнению со структурными амплитудами<sup>1</sup>. Вторичная экстинкция может возникать, если размеры образца слишком велики, хотя из-за того, что ориентации кристаллов произвольны, падающий пучок будет ослабляться всеми возможными дифракционными процессами сразу. Этот эффект будет одинаков для всех отражений и напоминает эффект однородного поглощения.

В случае дифракции электронов интенсивности динамической дифракции необходимо усреднить по углу падения. Вначале в чисто двухволновом случае без поглощения это сделал Блэкман [23].

Если мы начнем с выражения для интенсивности дифракционного пучка  $I_h$ , как в случае Лауэ [см. (8.29)], мы сможем заменить интегрирование по углу интегрированием по переменной  $w$  и использовать соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 [A(1+w^2)^{1/2}]}{1+w^2} dw = \pi A \int_0^A J_0(2x) dx. \quad (16.9)$$

В этом случае

$$A \equiv A_h = v_h \lambda H / 4\pi = \sigma H \Phi_h. \quad (16.10)$$

Отсюда мы делаем вывод, что отношение наблюдаемых динамических интенсивностей к кинематическим должно быть равно

$$I_{\text{дин}} / I_{\text{кин}} = A_h^{-1} \int_0^{A_h} J_0(2x) dx. \quad (16.11)$$

Тогда для небольших значений  $A_h$  интеграл пропорционален  $A_h$ , а предельный случай даст кинематический результат. Для больших значений  $A_h$  интеграл стремится к своему предельному значению 0,5, и, поскольку  $I_{\text{кин}}$  пропорционально  $|A_h|^2$ , мы видим, что динамическая интенсивность пропорциональна  $|A_h|$ , и отношение (16.11) стремится к нулю с небольшими осцилляциями.

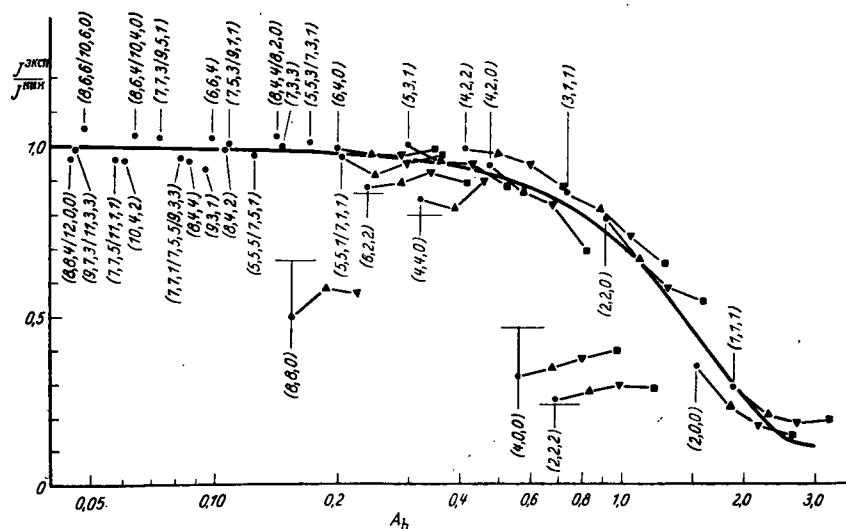
Изменение отношения (16.11) в зависимости от  $A_h$  описывается кривой Блэкмана; она представлена на фиг. 16.3 вместе с экспе-

<sup>1</sup> Это неудачный критерий, так как  $F(hkl)$  для рентгеновских лучей порядка  $10^{-9}$ — $10^{-7}$  см, а первичная экстинкция становится существенной для кристаллов с линейными размерами порядка  $10^{-4}$  см и более. — Прим. ред.

риментальными измерениями относительных интенсивностей, определенных из кольцевых картин, полученных от тонких пленок алюминия [209, 210]. Экспериментальные измерения сделаны для ряда различных отражений (разных  $\Phi_h$ ), для разных значений средней толщины  $H$  и для разных длин электронных волн (и, следовательно, разных значений  $\sigma$ ). Можно видеть, что в целом согласие с кривой Блэкмана вполне хорошее. Сравнимые результаты были получены для кольцевых картин от других металлов [272, 273] и разных неорганических солей [274].

В каждом случае для нескольких отражений наблюдались большие отклонения от кривой Блэкмана, как в случае отражений (400) и (222) на фиг. 16.3. Это более высокие порядки сильных близких отражений, и для простых структур они постоянно показывают низкие значения интенсивностей.

Для большей части отражений, по-видимому, сильные  $n$ -волновые динамические взаимодействия, которые происходят для многих ориентаций небольших кристаллов, усредняются и мало сказываются на интенсивностях порошкограмм, но, как и можно было ожидать, систематические взаимодействия остаются, поскольку, когда данное отражение возбуждается, ошибки возбуждения



Фиг. 16.3. Кривая Блэкмана [23] для отношения динамических интенсивностей к кинематическим на кольцевых электронограммах в виде функции от  $A = \delta\Phi_h H$ .

Экспериментальные точки получили Хорстман и Мейер [210] из измерений электронограмм от пленок алюминия при разных ускоряющих напряжениях. Короткие горизонтальные линии указывают значения, вычисленные с помощью потенциалов Бете [см. (16.12)].

для более высоких и более низких порядков этого отражения будут одинаковы для всех ориентаций.

Интерпретация этого эффекта была сделана с использованием потенциалов Бете (8.34). Как предполагал Бете [22], действие слабых пучков может быть включено в двухволновую теорию, например, путем следующей замены коэффициентов потенциала:

$$U_{0,h} = v_h - \sum_g^n \frac{v_g v_{h-g}}{x^2 - k_g^2}; \quad (16.12)$$

именно эти модифицированные коэффициенты потенциала входят в выражения для дифракционных интенсивностей.

Для рефлекса  $2h$ , который является вторым порядком сильного близкого отражения  $h$ , наиболее важный вклад во второй член (16.12) будет при  $g = h$ , потому что

$$U_{0,2h} \approx v_{2h} - \left\{ v_h^2 / (x^2 - k_h^2) \right\}. \quad (16.13)$$

Так как знаменатель — величина положительная, эффективная амплитуда рассеяния уменьшится<sup>1</sup>.

Применение этих поправок дает разумное согласие с экспериментально наблюдаемыми интенсивностями для случая, представленного на фиг. 16.3. Однако, как упоминалось в разд. 8.6, для очень тонких кристаллов приближение потенциалов Бете уже в принципе не справедливо. В приближении фазового объекта, справедливом для очень тонких кристаллов, отношение членов первого и второго порядка [из (11.44)] в разложении в ряд структурной амплитуды пропорционально толщине. Следовательно, должны быть использованы некоторые модифицированные потенциалы Бете [154].

Выражение (16.11) послужило основой для получения своего рода экстинкционной поправки во многих работах по структурному анализу, где использовались кольцевые дифракционные картины или картины с дужками от поликристаллических материалов [381]. Было сделано предположение, что интегральная интенсивность отражения связана со структурной амплитудой  $|\Phi_h|$  зависимостью, которая с ростом силы динамических эффектов меняется с квадратичной на линейную, и что можно определить подходящую зависимость от  $|\Phi_h|$  с дробным показателем степени и использовать ее как основу для интерпретации интенсивностей. Применение по-

<sup>1</sup> Использование поправок Блэкмана в работах советских авторов дает хорошие результаты не только для простых структур с тяжелыми атомами (Au, Ag, Pd), но и в большом числе более сложных структур; в подавляющем большинстве исследований эти поправки играют основную роль при учете отклонений от кинематического рассеяния. — Прим. ред.

тенциалов Бете для нахождения поправок к некоторым интенсивностям несколько улучшает это, пожалуй, чрезмерно упрощенное представление для не слишком тонких кристаллов.

### 16.3.5. Эффекты $n$ -волновой дифракции

Уже было обсуждено и отчасти обосновано, что структуры кристаллов, представляющие интерес для структурных исследований, обычно не являются простыми и могут иметь много атомов в относительно большой элементарной ячейке. В таких случаях абсолютные значения структурных амплитуд будут меньше и динамические эффекты соответственно слабее, чем для металлов или других кристаллов с простой структурой, используемых обычно для проверки выражений динамической теории. С другой стороны, для веществ, имеющих относительно большие элементарные ячейки, плотность точек обратной решетки высока, число одновременных отражений для любой ориентации кристалла будет большим, и  $n$ -волновые динамические эффекты могут стать важными даже тогда, когда отдельные отражения относительно слабы. Следовательно, оценка влияния  $n$ -волновых эффектов на дифракционные картины от поликристаллов и текстур — существенный момент для структурного анализа.

Когда нет подходящего аналитического метода интегрирования  $n$ -волновых динамических интенсивностей по ориентациям и толщине, по-видимому, единственное, что остается, — это очень трудоемкая процедура вычисления интенсивностей для достаточно узкого распределения ряда ориентаций. Такую попытку предприняли Тернер и Каули [376]; они провели  $n$ -волновые вычисления интенсивностей дужек на дифракционных картинах от тонких кристаллов  $\text{BiOCl}$  и от вещества  $\text{AgTlSe}_2$ , структурный анализ которого был выполнен Имамовым и Пинскером [230]. Экспериментальные измерения были проанализированы на основе двухволнового динамического приближения, и из этого был сделан вывод, что интенсивности описываются чисто кинематически. Однако указанные  $n$ -волновые динамические вычисления показали, что, по-видимому, имеет место динамическое изменение интенсивностей, достаточное для того, чтобы привести к значительным ошибкам в деталях определяемой структуры.

Вследствие различных неопределенностей, относящихся к экспериментальным условиям и степени надежности вычислений, выводы, вытекающие из этого одного случая, недостаточно четкие, чтобы ими можно было руководствоваться. Значительную ценность представило бы более детальное исследование, будь оно выполнено для различных материалов, при точном соответствии между теоретическими вычислениями и экспериментальными измерениями.

## Упорядочение атомов в кристаллах

### 17.1. Природа и описание неупорядоченных состояний

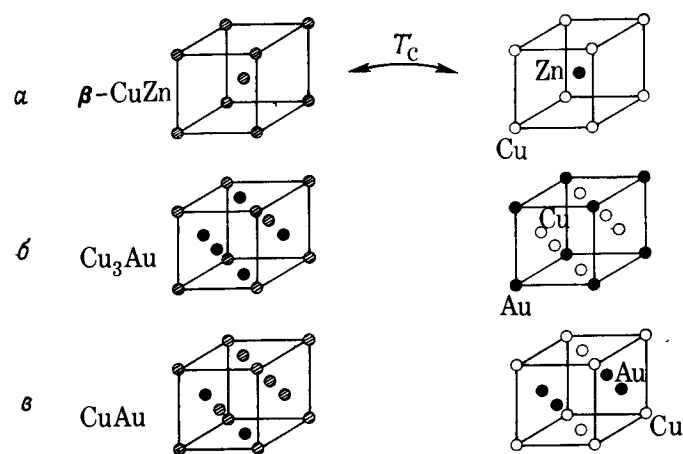
По многим причинам неупорядоченное расположение атомов или молекул разного сорта в кристаллах представляет большой интерес для широкого круга ученых. Для физика-теоретика оно представляет один из примеров задачи упорядочения в трехмерной решетке подобно упорядочению спинов в ферромагнетике. Анализ упорядочения с точки зрения статистической механики начинается с идеализированной модели Изинга и не идет дальше приближенных или асимптотических решений [43].

В связи с этим интересны наиболее простые возможные системы, такие, как  $\beta$ -латунь, в которой выше критической температуры  $T_c$  атомы Cu и Zn занимают два разных положения кубической объемноцентрированной (о. ц. к.) решетки неупорядоченно, а ниже  $T_c$  — частично упорядоченно на больших расстояниях, т.е. в большом числе элементарных ячеек (фиг. 17.1). Начиная с полностью упорядоченного состояния, т.е. состояния равновесия при 0 К, при повышении температуры разупорядочение растет все быстрее и быстрее, пока не станет катастрофическим при температуре  $T_c$ , что в идеале приводит к фазовому переходу второго рода.

Для металлурга упорядочение является важным параметром при определении физических свойств материалов, таких, как удельное сопротивление и теплопроводность, твердость, пластичность и т.д. Переход к упорядоченному состоянию из высокотемпературного неупорядоченного состояния может произойти различными путями. В одном крайнем случае неодинаковые атомы могут стремиться к чередованию так, чтобы каждый атом был окружен непохожими на него соседями, и в результате вся система стремится образовать упорядоченную сверхструктуру. В другом крайнем случае атомы одного сорта могут образовывать группы, что приводит к разделению фаз при более низких температурах. Различные промежуточные состояния отвечают материалам (сплавам), которые имеют большое коммерческое значение [60].

Химики, имеющих дело с высокими температурами, обычно интересуют упорядочение только некоторой части ионов в кри-





Фиг. 17.1. Неупорядоченные и упорядоченные структуры:  $\beta$ -латуни (а),  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (б) и  $\text{CuAu}$  (в).

талле. Например, анионы могут располагаться неупорядоченно по всем возможным положениям, которые определяются упорядоченной катионной решеткой, как в случае многих сложных оксидов или сульфидных фаз. Интерес к природе упорядочения и его количественной стороне возникает из связи упорядочения с нестехиометричностью и фазовыми переходами в таких структурах [4]<sup>1</sup>.

Кристаллографы, занимающиеся структурным анализом кристаллов, склонны смотреть на разупорядочение главным образом как на помеху на своем пути и лишь изредка как на объект изучения<sup>2</sup>. Для сложных структур разупорядочение связано часто не с занятостью положений решетки, а с вращением молекул или их частей или с выбором конфигураций частей молекул или атомных каркасов.

<sup>1</sup> Общую структурную трактовку различных видов разупорядочения см. в работе З. Г. Пинскера [Кристаллография, 5, 4, 627 (1960)]; в ряде электронографических исследований оксидов и нитридов W, Ta, Nb, Ni, а также халькогенидов Cu, Ag, In, Tl, Ga, Bi, Sb, выполненных З. Г. Пинскером и др. [см. Кристаллография, 6, 882 (1961); 10, 38 (1963); 21, 628 (1976)]; Журн. структ. хим., 11, 690 (1970); 13, 869 (1972)]. Получен обширный материал по структурам и фазовым переходам, относящимся к различным видам упорядочения, разупорядочения и образования сверхструктур. — Прим. ред.

<sup>2</sup> Можно отметить, что за последние годы Н. В. Белов с сотрудниками выполнили ряд работ, в которых исследовались структуры с неупорядоченным изоморфным замещением в силикатах. См. например: Н. В. Белов, Очерки по структурной минералогии, «Недра», М., 1976, стр. 265. — Прим. ред.

Для физиков, занимающихся дифракцией, разупорядочение представляет интересный пример дифракции от несовершенного кристалла, относящегося к первому из двух основных классов, обсуждавшихся в гл. 7. По существу этот случай мы рассматриваем с некоторыми замечаниями и дополнительными соображениями о практических сложностях в случае динамического рассеяния, а также о возможном привлечении комбинации теории рассеяния со статистической механикой. Ограничимся простыми твердыми растворами типа бинарных сплавов, составленными атомами сортов А и В в дробных отношениях  $m_A$  и  $m_B$ . Предположим, что разупорядоченные сплавы имеют простые структуры, такие, как о. ц.к. для  $\beta$ -CuZn или г.ц.к. для сплавов Cu—Au (фиг. 17.1, а, б). Переход к системам, содержащим более двух сортов атомов и обладающим более сложными структурами, усложнит алгебру рассмотрения, но существенно не изменит наших представлений.

## 17.2. Параметры порядка

### 17.2.1. Ближний порядок

Состояние упорядочения кристалла определяется параметрами порядка, которые дают корреляцию между занятостью положений и, таким образом, определяют, например, вероятность нахождения атома В на данном (векторном) расстоянии от атома А. Такая вероятность записывается как  $P_{ij}^{AB}$ , где индексы  $i$  и  $j$  указывают положения, определяемые векторами  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_j$  относительно начала координат.

Начнем с определения параметров занятости положений Флинна [142]:

$$\sigma_i^A = \begin{cases} 1 & \text{для атома А в положении } i, \\ 0 & \text{для атома В в положении } i, \end{cases} \quad (17.1)$$

$$\sigma_i^B = \begin{cases} 1 & \text{для атома В в положении } i, \\ 0 & \text{для атома А в положении } i. \end{cases}$$

Поскольку эти параметры взаимосвязаны, их можно заменить одним параметром

$$\sigma_i = \begin{cases} m_B & \text{для атома А в положении } i, \\ -m_A & \text{для атома В в положении } i, \end{cases} \quad (17.2)$$

$$\sigma_i = \sigma_i^A - m_A = m_B - \sigma_i^B, \quad (17.3)$$

$$\langle \sigma_i \rangle = 0,$$

где угловые скобки означают усреднение по всем положениям.

Вероятность  $P_{ij}^{AB}$  дается выражением

$$P_{ij}^{AB} = \langle \sigma_i^A \sigma_j^B \rangle = m_A m_B - \langle \sigma_i \sigma_j \rangle. \quad (17.4)$$

Подобным же образом

$$P_{ij}^{AA} = \langle \sigma_i^A \sigma_j^A \rangle = m_A^2 + \langle \sigma_i \sigma_j \rangle. \quad (17.5)$$

Тогда среднее  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  является параметром парной корреляции и дает разницу между вероятностью найти эти два атома на расстоянии  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  друг от друга и вероятностью их совершенно произвольного расположения.

Точно так же можно определить параметр корреляции трех атомов  $\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \rangle$ , который выводится из вероятности занятия трех положений определенными сортами атомов. Например,

$$P_{ijk}^{ABV} = \langle \sigma_i^A \sigma_j^B \sigma_k^V \rangle = m_A m_B^2 + m_A \langle \sigma_j \sigma_k \rangle - m_B \langle \sigma_i \sigma_k \rangle - m_B \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \rangle. \quad (17.6)$$

Используя соотношения Ширли [356] и Ширли и Уилкинса [357], можно добавить действия над операторами

$$(\sigma_i)^n = A_n + B_n \sigma_i,$$

где

$$A_n = \{ m_A m_B^n + (-1)^n m_B^n m_A \}, \quad (17.7)$$

$$B_n = m_B^n - (-m_A)^n.$$

Данное выражение позволяет нам приписывать значения параметрам корреляции в случаях, когда два или больше положений совпадают, например

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i^2 \rangle = m_A m_B, \quad (17.8)$$

$$\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_j \rangle = (m_B - m_A) \langle \sigma_i \sigma_j \rangle$$

и т.д.

Параметры двухатомной корреляции, или *параметры ближнего порядка Уоррена*, обычно обозначаемые через  $\alpha_{ij}$ , даются выражением

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = m_A m_B \alpha_{ij}. \quad (17.9)$$

Чтобы определить состояние порядка системы, можно рассмотреть полный набор параметров корреляции любого числа атомов. Обычно, однако, учитывают лишь двухатомные корреляции. Значения  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  определяют степень «стремления» соседей какого-либо сорта атомов быть предпочтительно того же самого или же другого сорта. Если  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  положительна для всех коротких векторов длиной  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j (= r_{ij})$ , то, как видно из (17.5), атомы одного сорта стремятся образовать группу. Если же  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  становится попеременно то положительной, то отрицательной величиной с возрастанием значений  $|\mathbf{r}_{ij}|$ , являясь отрицательной для ближайших соседей, то атомы двух сортов стремятся образовать упорядоченную сверхструктуру.

Выше критической температуры упорядочения значения  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  быстро уменьшаются с  $r_{ij}$  с характерным спадом на порядок величины на расстояниях порядка нескольких периодов элементарной ячейки. Это свидетельствует о состоянии ближнего порядка. Переход к дальнему порядку по мере охлаждения кристалла с прохождением через точку  $T_c$  предполагает, что область корреляции между занятостью положений в структуре простирается до бесконечности. Значения параметров двухатомной корреляции уменьшаются на небольших расстояниях, однако затем стремятся к ограниченному, конечному значению по мере того, как образуется правильная сверхструктура, в которой атомы определенного сорта преобладают в определенных положениях элементарной ячейки сверхструктуры.

### 17.2.2. Дальний порядок

Предельные значения параметров корреляции неодинаковы для векторов от данного положения в структуре до различных положений в элементарной ячейке сверхструктуры. Например, для г.ц.к. решетки структуры типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$  положения, задаваемые векторами  $h_1 \mathbf{a}_1 + h_2 \mathbf{a}_2 + h_3 \mathbf{a}_3$ , имеют одно предельное значение, скажем  $s_1$ , если  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  — осевые векторы элементарной ячейки, а  $h_1, h_2, h_3$  — целые числа, тогда как для векторов  $h_1 \mathbf{a}_1 + h_2 \mathbf{a}_2 + h_3 \mathbf{a}_3$  плюс  $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2$  или  $(\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$ , или  $(\mathbf{a}_3 + \mathbf{a}_1)/2$  предельное значение будет равно  $s_2 \neq s_1$ .

Обычно предполагают фиксированное отношение  $s_1$  к  $s_2$ , а именно  $s_1 = -3s_2$  для данного случая, хотя это отношение включает дополнительное предположение об однородности состава [85, 86]. При таком допущении  $s_1$  и  $s_2$  связаны просто с квадратом обычного параметра дальнего порядка Брэга—Уильямса  $S$ , определяемого как мера доли  $r_a$  атомов, сидящих в своем «правильном» положении в решетке. Для случая структуры  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (см. [67, 68])

$$S = \frac{3}{4} \left( \frac{r_a - m_A}{1 - m_A} \right) + \frac{1}{4} \left( \frac{r_\beta - m_B}{1 - m_B} \right) \quad (17.10)$$

и

$$s_1 = \lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} \frac{\langle \sigma_i \sigma_j \rangle}{m_A m_B} = \frac{16}{3} m_A m_B S^2. \quad (17.11)$$

Обычно для удобства делают допущение, что состояние дальнего порядка включает корреляции на бесконечные расстояния. Однако на практике корреляция не простирается дальше пределов, устанавливаемых границами зерен, дефектами в кристаллах или антифазными границами, что будет рассмотрено ниже. Следовательно, корреляционные функции будут действительно уменьшаться с увеличением полуширины среднего размера областей совершенной структуры.

### 17.3. Функция Паттерсона

Если корреляции рассматривать не с помощью занятости положения, а с помощью специальных непрерывных функций, которые могут подразумевать занятость положений таких, как функция электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  (или функция ядерной плотности или потенциал), то припомним, что корреляции можно описывать функцией Паттерсона

$$P(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}). \quad (17.12)$$

Если считать, что  $\rho(\mathbf{r})$  состоит из симметричных вкладов от каждого атома  $\rho_A(\mathbf{r})$  или  $\rho_B(\mathbf{r})$ , то функция Паттерсона принимает вид

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) &= \sum_i (\sigma_i^A \rho_A + \sigma_i^B \rho_B) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) * \\ &* \sum_j (\sigma_j^A \rho_A + \sigma_j^B \rho_B) * \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_j) = \sum_i \sum_j \left[ \sigma_i^A \sigma_j^A (\rho_A * \rho_A) + \right. \\ &\left. + \sigma_i^B \sigma_j^B (\rho_B * \rho_B) + 2\sigma_i^A \sigma_j^B (\rho_A * \rho_B) \right] * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j). \quad (17.13) \end{aligned}$$

Величины  $\sigma_i$  и  $\sigma_j$  появились в данном выражении из-за использования формулы (17.3). От двойного суммирования можно перейти к однократному, если использовать среднее координационное число для данного положения, умноженное на число атомов  $N$  в данном положении. Используя (17.3) и подставляя  $\mathbf{r}_j = 0$  в уравнение (17.13), получаем

$$\rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) = N \sum_i [(\rho_A * \rho_A)(m_A^2 + \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle) +$$

$$\begin{aligned} &+ (\rho_B * \rho_B)(m_B^2 + \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle) + 2(\rho_A * \rho_B)(m_A m_B - \\ &- \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle)] * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = N \sum_i [(m_A \rho_A + m_B \rho_B) * \\ &* (m_A \rho_A + m_B \rho_B) + \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle \{(\rho_A - \rho_B) * (\rho_A - \rho_B)\}] * \\ &* \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (17.14) \end{aligned}$$

Это выражение представляет собой функцию Паттерсона для усредненной разупорядоченной решетки плюс функция Паттерсона отклонений от усредненной решетки, поскольку, как следует из (17.4), величина  $\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle$  есть отклонение от средней вероятности занятости данной пары положений.

### 17.4. Влияние размера атомов

При переходе от (17.13) к (17.14) мы сделали важное допущение, что набор векторов  $\mathbf{r}_i$  будет одинаков относительно любого члена этого набора, т.е. что эти векторы являются векторами  $\mathbf{R}_i$  между точками совершенной кристаллической решетки. Но такое допущение корректно лишь в предельном случае, когда два сорта атомов могут взаимозаменяться, не внося при этом никаких возмущений в положения атомов, т.е. когда атомы имеют строго одинаковые размеры. Это имеет место лишь в очень редких случаях, где-то в пределах 1%. Например, для сплавов Си—Au, хотя эффективный радиус атомов в сплавах не обязательно совпадает с их радиусом в одноатомных кристаллах, разница между постоянными решетки Си и Au примерно в 10% (3,65 и 4,07 Å) предполагает значительную разницу эффективных размеров атомов в сплавах.

Если в решетку малых атомов ввести один большой атом, то можно ожидать, что он начнет смещать соседние атомы или, более точно, будет создавать поле смещений, сдвигая все атомы вокруг себя, причем величины смещения и их направления зависят от векторных расстояний между смещающимися атомами и введенным большим атомом. Можно предположить, что атом с размерами меньше среднего будет создавать поле смещений другого знака.

Возможность такого рассмотрения в случае двойных сплавов, в которых каждый атом либо больше, либо меньше среднего, не очевидна. В первом приближении можно считать, что каждый атом создает свое поле смещений, оказывая при этом влияние на все другие атомы, причем это поле зависит лишь от векторных расстояний до атомов, а не от их природы. В следующем приближении можно предположить, что смещение одного атома другим зависит не от истинного векторного расстояния между ними  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ , а от

расстояния между ближайшими точками решетки <sup>1</sup>, которое можно записать как  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ . Тогда можно предположить, что полное смещение любого атома из данной точки усредненной решетки кристалла дается суммой смещений, обусловленных всеми другими атомами. Векторное смещение атома из точки  $i$  решетки таково:

$$\Delta_i = \sum_k (\sigma_k^A \Delta_{ik}^A + \sigma_k^B \Delta_{ik}^B). \quad (17.15)$$

Смещение  $\Delta_{ik}^A$  — это смещение атома А в положении  $k$ , а  $\Delta_{ik}^B$  — смещение атома В в положении  $k$ . Можно далее предположить, что для среднего атома в положении  $k$  смещение будет равно нулю, т.е.

$$m_A \Delta_{ik}^A + m_B \Delta_{ik}^B = 0. \quad (17.16)$$

Тогда смещения, связанные с атомами А и В, будут коллинеарны и

$$\Delta_{ik}^B = -(m_A/m_B) \Delta_{ik}^A,$$

а выражение (17.15) принимает вид

$$\Delta_i = \sum_k \sigma_k \Delta_{ik}, \quad (17.17)$$

где

$$\Delta_{ik} = \Delta_{ik}^A / m_B.$$

Следовательно, дельта-функция в (17.13) заменяется выражением

$$\delta \left( \mathbf{r} - \mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j - \sum_k \sigma_k (\Delta_{ik} - \Delta_{jk}) \right),$$

и процесс усреднения вместо (17.14) приводит к

$$P(\mathbf{r}) = N \sum_i \left[ (m_A \rho_A + m_B \rho_B) * (m_A \rho_A + m_B \rho_B) * \right. \\ \left. * \delta \left\{ \mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \sum_k \sigma_k (\Delta_{ik} - \Delta_{jk}) \right\} \right] +$$

<sup>1</sup> Отметим, что здесь имеются в виду именно межатомные расстояния; ближайшее расстояние между точками решетки отвечает идеальной структуре и не может равняться расстояниям, возникающим при смещении атомов. — *Прим. ред.*

$$+ \left\langle (m_A \rho_A + m_B \rho_B) * (\rho_A - \rho_B) (\sigma_i + \sigma_0) * \delta \left\{ \mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_k \delta_k (\Delta_{ik} - \Delta_{jk}) \right\} \right\rangle + \left\langle (\rho_A - \rho_B) * (\rho_A - \rho_B) (\sigma_0 \sigma_i) * \right. \\ \left. * \delta \left\{ \mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \sum_k \sigma_k (\Delta_{ik} - \Delta_{jk}) \right\} \right\rangle. \quad (17.18)$$

Таким образом, пики Паттерсона усредненной решетки [первый член выражения (17.18)] размыты вблизи векторных положений усредненной решетки  $\mathbf{R}_i$ . Для вкладов, связанных с отклонениями от средней решетки, пики будут размыты так же, но смещения из положений  $\mathbf{R}_i$ , даваемые отдельными векторами атомных пар, коррелируют с занятостью положений, так что могут наблюдаться смещения средних положений пиков и их уширение, зависящее от упорядочения.

Как указывалось ранее, такая упрощенная формулировка функции Паттерсона включает ряд допущений не всегда строго обоснованных, но ее можно использовать для рассмотрения различных дифракционных эффектов.

## 17.5. Кинематическая дифракция

### 17.5.1. Дифракция при наличии лишь упорядочения

В качестве основы для вывода интенсивностей дифракционной картины в предположении, что условия кинематической дифракции выполняются, определим распределение рассеивающей способности в обратном пространстве с помощью фурье-преобразования функции Паттерсона.

Если влияние размера атомов отсутствует, то фурье-преобразование выражения (17.14) дает просто

$$I(\mathbf{u}) = N (m_A f_A + m_B f_B)^2 \sum_i \exp \{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} + \\ + N (f_A - f_B)^2 \sum_i \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle \exp \{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\}, \quad (17.19)$$

где  $f_A$  и  $f_B$  — амплитуды атомного рассеяния для используемого излучения; можно принять, что они уже включают температурные множители в виде  $\exp \{-M_A\}$ . Первый член выражения (17.19) дает пики дельта-функций в точках усредненной обратной решетки, с которой связаны так называемые основные дифракционные пи-

ки, не зависящие от упорядочения. Второй член, связанный с отклонениями от усредненной решетки, зависит от порядка и дает диффузное рассеяние; обозначим его через  $I_d$ .

В предельном, высокотемпературном случае полного разупорядочения все значения  $\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle$  будут равны нулю, за исключением [согласно (17.8)] величины  $\langle \sigma_0 \sigma_0 \rangle = m_A m_B$ , и второй член уравнения (17.19) принимает вид

$$I_d = N m_A m_B (f_A - f_B)^2, \quad (17.20)$$

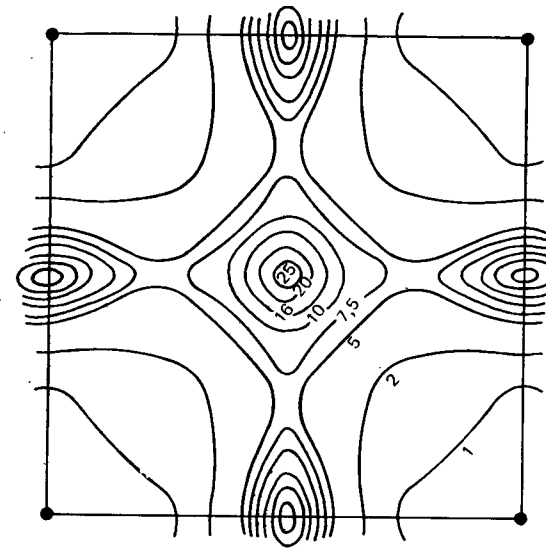
что приводит к возникновению равномерного фонового рассеяния, плавно спадающего с углом рассеяния приблизительно как  $f^2$ .

Корреляция занятости соседних положений дает модуляцию этого фона. Для случая, когда одинаковые атомы стремятся образовать некое скопление, все значения  $\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle$  будут по преимуществу одного и того же знака, так что вокруг точек обратной решетки усредненной структуры появятся максимумы  $I_d$ . В другом случае, когда существует стремление к образованию упорядоченной сверхструктуры с чередованием по положениям решетки двух сортов атомов,  $\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle$  будет отрицательным для ближайших соседей, положительным для вторых ближайших соседей и т.д. Табл. 17.1 дает значения параметров порядка  $\alpha_0 i (= (16/3) \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle)$  для  $\text{Cu}_3\text{Au}$  при двух температурах выше  $T_c$ , согласно Моссу [314], а фиг. 17.2 показывает соответствующее распределение  $I_d(\mathbf{u})$  в обратном пространстве.

Таблица 17.1

Измеренные значения  $\alpha_i$  (для  $i$ -й координационной сферы), полученные Каули [67, 68] и Моссом [314] для  $\text{Cu}_3\text{Au}$

Номер сферы $i$	Типичные координаты $hkl$	Полное упорядочение $\alpha_i (T=0)$	$\alpha_i$			
			$T/T_c = 1,091$		$T/T_c = 1,023$	
			Каули	Мосс	Каули	Мосс
1	110	-1/3	-0,148	-0,195	-0,152	-0,218
2	200	1	+0,172	+0,215	+0,186	0,286
3	211	-1/3	+0,019	+0,003	+0,009	-0,012
4	220	1	+0,068	+0,077	+0,095	+0,172
5	310	-1/3	-0,049	-0,052	-0,053	-0,073
6	222	1	+0,007	+0,028	0,025	0,069
7	321	-1/3	-0,008	-0,010	-0,016	-0,023
8	400	1	+0,042	+0,036	+0,048	+0,067
9	330	-1/3	-0,022	-0,015	-0,026	-0,028
10	411	-1/3	+0,020	+0,007	+0,011	+0,004
11	420	1	+0,025	+0,015	+0,026	+0,047



Фиг. 17.2. Контурная карта интенсивности диффузного рассеяния, связанного с ближним порядком в плоскости  $hk0$  обратной решетки для разупорядоченного кристалла  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . (Согласно работе Каули [68].)

Широкие максимумы рассеивающей способности появляются в точках обратной решетки 100, 110 и подобных им, что соответствует положениям максимумов дельта-функции для упорядоченной решетки  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (фиг. 17.1,б), а не для усредненной решетки, т.е. положениям резких сверхструктурных отражений упорядоченного состояния.

Ниже критической температуры  $T_c$  значения  $\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle$  стремятся к постоянным пределам  $m_A m_B s_i$  по мере того, как  $R_i$  становится большим. Тогда можно выделить вклады этих предельных значений и написать

$$I_d(\mathbf{u}) = N m_A m_B (f_A - f_B)^2 \sum_i s_i \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} + N (f_A - f_B)^2 \sum_i \{\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle - m_A m_B s_i\} \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\}. \quad (17.21)$$

Первая часть данного выражения возникает от периодической структуры и дает резкие сверхструктурные пики. Вторая часть включает разности между  $\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle$  и их предельными значениями, которые быстро убывают с расстоянием и, таким образом, приводят к некоторому остаточному диффузному рассеянию. В предельном случае нулевой температуры равновесная структура будет

полностью упорядоченной. Как  $\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle$ , так и  $m_A m_B s_i$  будут стремиться к значениям для совершенной сверхструктуры и второй член выражения (17.21) исчезнет.

Интегральная интенсивность сверхструктурных отражений будет пропорциональна значениям  $s_i$  и, таким образом, в соответствии с (17.11) пропорциональна  $S^2$ . Следовательно, параметр дальнего порядка Брэгга—Уильямса  $S$  можно получить с точностью до знака из измерений интенсивностей сверхструктурных отражений. Этим путем были получены значения параметра дальнего порядка для  $\beta$ -латуни, которые сравнивались со значениями, полученными на основании модели Изинга и различных приближенных, хотя и более реалистичных теорий [53].

Из общего выражения (17.19) видно, что значения коэффициентов корреляции могут быть получены из диффузного рассеяния с помощью фурье-преобразования:

$$\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle = \int \frac{I_d(\mathbf{u})}{N(f_A - f_B)^2} \exp\{-2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} d\mathbf{u}, \quad (17.22)$$

где интеграл берется по одной элементарной ячейке в обратном пространстве. Таким путем были получены значения  $\alpha_i$  в табл. 17.1 и подобные результаты из рентгеновских дифракционных измерений монокристаллов с учетом поправок на комптоновское рассеяние, тепловое диффузное рассеяние, инструментальный эффект и влияние размеров атомов, рассматриваемое далее.

### 17.5.2. Дифракция и влияние упорядочения и размера атомов

Если имеет место влияние размера атомов, то функция Паттерсона в первом приближении дается выражением (17.18). Рассеивающая способность в обратном пространстве, полученная в результате преобразования Фурье, записывается в виде

$$\begin{aligned} I(\mathbf{u}) = & N(m_A f_A + m_B f_B)^2 \sum_i \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} \times \\ & \times \langle \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \sum_k \sigma_k (\Delta_{ik} - \Delta_{jk})\} \rangle + N(m_A f_A + m_B f_B)(f_A - f_B) \times \\ & \times \sum_i \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} \langle (\sigma_i + \sigma_0) \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \sum_k \sigma_k (\Delta_{ik} - \Delta_{jk})\} \rangle + \\ & + N(f_A - f_B)^2 \sum_i \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} \times \end{aligned}$$

$$\times \langle \sigma_0 \sigma_i \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \sum_k \sigma_k (\Delta_{ik} - \Delta_{jk})\} \rangle. \quad (17.23)$$

Усредненные величины в этом выражении не так легко оценить. Одним из методов определения рассеяния могло бы быть усреднение функции Паттерсона в реальном пространстве, а затем нахождение для каждого пика усредненной функции смещения от положения в решетке и функции размытия, уширяющей этот пик. Тогда можно было бы полностью оценить фурье-преобразование.

Другим методом, который использовался наиболее широко, является метод, основанный на предположении, что все члены, связанные со смещением  $\Delta_{ik}$ , малы; тогда экспоненциальные члены в (17.23) можно разложить в степенной ряд. Необходимо учесть по крайней мере члены второго порядка с тем, чтобы все существенные дифракционные эффекты были качественно включены в рассмотрение.

Из первого члена в (17.23) получаем для основных отражений

$$\begin{aligned} I(\mathbf{u}) = & N(m_A f_A + m_B f_B)^2 \sum_i \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{R}_i\} \times \\ & \times \left[ 1 - 2\pi^2 \sum_k \sum_l \langle \sigma_k \sigma_l \rangle \{ \mathbf{u} \cdot (\Delta_{ik} - \Delta_{0k}) \} \times \right. \\ & \left. \times \{ \mathbf{u} \cdot (\Delta_{il} - \Delta_{0l}) \} + \dots \right]. \quad (17.24) \end{aligned}$$

Из выражения, заключенного в квадратные скобки, можно выделить члены, не зависящие от вектора  $\mathbf{R}_i$ . Ввиду наличия симметрии, суммирование по  $k$  и  $l$  величин  $(\mathbf{u} \cdot \Delta_{ik}) (\mathbf{u} \cdot \Delta_{il})$  должно быть таким же, как суммирование  $(\mathbf{u} \cdot \Delta_{0k}) (\mathbf{u} \cdot \Delta_{0l})$ , что дает

$$\left[ 1 - 4\pi^2 \sum_k \sum_l \langle \sigma_k \sigma_l \rangle (\mathbf{u} \cdot \Delta_{0k}) (\mathbf{u} \cdot \Delta_{0l}) + \dots \right]. \quad (17.25)$$

Это выражение имеет вид эффективного фактора Дебая—Валлера, зависящего от порядка,  $\exp\{-M'\}$ . В отсутствие какого бы то ни было ближнего порядка выражение принимает форму

$$1 - 4\pi^2 \sum_k (\mathbf{u} \cdot \Delta_{0k})^2 + \dots, \quad (17.26)$$

вторая часть является попросту суммой квадратов всех смещений атомов из положений в решетке. При наличии ближнего порядка этот эффективный фактор Дебая—Валлера в общем случае станет близким к единице — своему значению для полностью упорядоченной структуры.

Члены в квадратных скобках в выражении (17.24), зависящие от векторов  $\mathbf{R}_i$ , такие, как

$$2\pi^2 \sum_k \sum_l \langle \sigma_k \sigma_l \rangle (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ik}) (\mathbf{u} \cdot \Delta_{ol}), \quad (17.27)$$

будут centrosимметричными и будут уменьшаться более или менее равномерно с  $|\mathbf{R}_i|$  и, таким образом, будут приводить к возникновению диффузного рассеяния вокруг основных точек обратной решетки — рассеянию Хуанга [217].

Для второго члена (17.23) среднее переписывается как

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle = & 0 + 2\pi i \sum_k \{ \langle \sigma_i \sigma_k \rangle + \langle \sigma_0 \sigma_k \rangle \} \{ \mathbf{u} \cdot (\Delta_{ik} - \Delta_{ok}) \} - \\ & - 2\pi^2 \sum_k \sum_l \{ \langle \sigma_i \sigma_k \sigma_l \rangle + \langle \sigma_0 \sigma_k \sigma_l \rangle \} \{ \mathbf{u} \cdot (\Delta_{ik} - \Delta_{ok}) \} \times \\ & \times \{ \mathbf{u} \cdot (\Delta_{il} - \Delta_{ol}) \} - i \dots, \quad (17.28) \end{aligned}$$

а из третьего члена получим

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle = & \langle \sigma_0 \sigma_i \rangle + 2\pi i \sum_k \langle \sigma_0 \sigma_i \sigma_k \rangle \{ \mathbf{u} \cdot (\Delta_{ik} - \Delta_{ok}) \} - \\ & - 2\pi^2 \sum_k \sum_l \langle \sigma_0 \sigma_i \sigma_k \sigma_l \rangle \{ \mathbf{u} \cdot (\Delta_{ik} - \Delta_{ok}) \} \{ \mathbf{u} \cdot (\Delta_{il} - \Delta_{ol}) \} + \dots. \quad (17.29) \end{aligned}$$

Кроме диффузного рассеяния, связанного с ближним порядком [см. (17.19)], которое дается первым членом выражения (17.29), теперь мы имеем и другие члены, зависящие от параметров корреляции и векторов парных смещений. Антисимметричные члены, включающие  $(2\pi i)$ , будут приводить к антисимметричному диффузному рассеянию вокруг каждого основного пика обратной решетки, за исключением начала, и будут давать смещение очевидного центра рассеяния Хуанга. Кроме того, они дают антисимметричные вклады в диффузное рассеяние вокруг диффузных максимумов, связанных с ближним порядком, что приводит к явному смещению диффузных пиков, связанных с ближним порядком, на величину, возрастающую с  $|\mathbf{u}|$ . Этот эффект впервые наблюдали Уоррен и др. [386]; авторы объяснили его смещениями, связанными с различиями атомных размеров.

Следующие члены с двойным суммированием по  $k$  и  $l$  из уравнений (17.28) и (17.29) можно разложить почти так же, как похожий, более простой член выражения (17.24), на эквивалент фактора Дебая—Валлера, зависящий от диффузного рассеяния, связанного с ближним порядком, и последующие симметричные члены диффузного рассеяния.

Можно заметить, что параметры трехатомной корреляции вхо-

дят как в симметричный, так и в антисимметричный вклады в диффузное рассеяние на первом этапе, помимо основных вкладов за счет ближнего порядка и влияния атомных размеров. Разлагая экспоненты на члены более высоких порядков по  $(\mathbf{u} \cdot \Delta)$ , вводим в рассмотрение члены, содержащие все параметры многоатомной корреляции [88, 89]. Сложности, которые возникают при введении в рассмотрение влияния размера атомов, не дают возможности непосредственно вывести параметры корреляции, как в уравнении (17.22).

Возмущение за счет влияния размера атомов при диффузном рассеянии, связанном с ближним порядком, будет малым, когда смещения  $\Delta_{ik}$  малы, а область значений  $\mathbf{u}$  ограничена первой из двух элементарных ячеек обратной решетки вокруг начала. Бори и Спаркс [35] и Грэгг [170] показали, что в этих условиях вклад, связанный с влиянием размера атомов, можно выделить, используя отличия их симметричных характеристик от параметров рассеяния, связанного с ближним порядком. Таким образом, дифракционные данные, включающие влияние размера атомов, можно использовать для определения параметров  $\langle \sigma_0 \sigma_i \rangle$ .

До сих пор для получения значений параметров многоатомной корреляции или векторов смещения  $\Delta_{ij}$  на основе дифракционных данных не было предложено никакого систематического метода. Детальные расчеты влияния размера атомов были проведены на основе использования простой модели смещений, а именно модели радиальных смещений, спадающих обратно пропорционально квадрату расстояния от начала, как в макроскопическом случае возмущения анизотропного твердого тела центром расширения [30]. Имеющиеся экспериментальные данные и приближенные теоретические модели указывают на то, что поля смещений точечных дефектов не изотропны и изменяются сложным образом в зависимости от расстояния и направления от дефекта, а эффективные поля смещений, которые следует использовать для неупорядоченных сплавов, без сомнения, должны быть похожи на поля смещения точечных дефектов.

Того количества экспериментальных данных, которое можно собрать, пожалуй, достаточно для того, чтобы получить не только параметры ближнего порядка, но значительно больше. Для этого рассеивающую способность  $I(\mathbf{u})$  следует измерять во всем интервале значений  $\mathbf{u}$ ; кроме того, следует варьировать и другие факторы. Полезным может оказаться изменение состава сплавов, поскольку, например, для состава 50 : 50 параметры трехатомной корреляции  $\langle \sigma_0 \sigma_i \sigma_k \rangle$  равны нулю. Различны для разных излучений относительные значения структурных амплитуд  $f_A$  и  $f_B$ . Так, для рентгеновских лучей  $f_{Cu}$  и  $f_{Au}$  отличаются значительно, а  $f_{Cu}$  и  $f_{Zn}$  почти одинаковы. Для дифракции нейтронов положение обратное. Члены в (17.23), содержащие  $(f_A - f_B)$ , почти исчезают для дифракции

нейтронов от сплавов Cu—Au или для рентгеновской дифракции от  $\beta$ -CuZn.

С другой стороны, для некоторых сплавов, содержащих атомы с отрицательной длиной рассеяния (атомной амплитудой), оказывается возможным так подобрать состав или распространенность изотопов, чтобы для дифракции нейтронов средняя амплитуда рассеяния ( $m_A f_A + m_B f_B$ ) равнялась нулю, как в случае сплавов Cu—Ni, изученных Мозером [313]. Для таких сплавов с «нулевой матрицей» основные рефлексы и сопутствующее им тепловое диффузное рассеяние и рассеяние Хуанга исчезают, и в (17.23) остается лишь третья часть этого выражения.

### 17.6. Связь с энергиями упорядочения

Стремление одинаковых или разных атомов объединяться в совокупности либо упорядочиваться с образованием сверхструктуры есть следствие баланса энергий межатомного взаимодействия. Обычно, по крайней мере для сплавов, прибегают к аппроксимации, состоящей в том, что энергия конфигурации атомов приравнивается сумме энергий попарного взаимодействия атомов. Тогда энергия конфигурации запишется так:

$$U = N \{ P_{ij}^{AA} V_{ij}^{AA} + P_{ij}^{BB} V_{ij}^{BB} + P_{ij}^{AB} V_{ij}^{AB} + P_{ij}^{BA} V_{ij}^{BA} \}, \quad (17.30)$$

где  $V_{ij}^{AB}$  — энергия взаимодействия атома А в положении  $i$  с атомом В в положении  $j$ .

Используя выражения (17.4) и (17.5), получаем

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( m_A^2 V_{ij}^{AA} + 2m_A m_B V_{ij}^{AB} + m_B^2 V_{ij}^{BB} \right) + \sum_i \sum_j \langle \sigma_i \sigma_j \rangle V_{ij}, \quad (17.31)$$

где

$$V_{ij} = \frac{1}{2} \{ (V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{AB}) \}$$

представляет собой приращение энергии при замещении пары разных атомов парой одинаковых атомов. Первая часть выражения (17.31) не зависит от порядка и ею можно пренебречь.

Задача нахождения параметров корреляции как функции температуры для данных значений  $V_{ij}$  является нерешенной задачей статистической механики, эквивалентной в своей наиболее простой форме задаче трехмерной модели Изинга. Однако для температур выше критической температуры упорядочения  $T_c$  можно полу-

чить некоторые приближенные решения [43], а из них — следующее соотношение [54]:

$$\alpha(\mathbf{k}) = \frac{G_2(T)}{1 + G_1(T)V(\mathbf{k})}, \quad (17.32)$$

где использованы функции обратного пространства

$$\alpha(\mathbf{k}) = \sum_i \alpha_{0i} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{0i}\}, \quad (17.33)$$

$$V(\mathbf{k}) = \sum_i V_{0i} \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{0i}\}. \quad (17.34)$$

Функция  $G_1(T)$  приближенно пропорциональна  $(T/T_c)^{-1}$ , а  $G_2(T)$  почти постоянна, так как от  $T$  она зависит слабо. Из уравнения (17.19) видно, что величина  $\alpha(\mathbf{k})$  прямо пропорциональна компоненте интенсивности диффузного рассеяния, связанной с ближним порядком, и таким образом является наблюдаемой величиной.

Из уравнения (17.32) видно, что величину  $V(\mathbf{k})$  и, следовательно, энергии взаимодействия можно получить непосредственно из измерений диффузного рассеяния. До настоящего времени по соображениям практического удобства определение энергий взаимодействия основывается на соотношениях между  $\alpha_{ij}$  и  $V_{ij}$  в реальном пространстве, эквивалентных уравнению (17.32).

Из (17.32) сразу же следует, что максимумы диффузного рассеяния будут появляться в точках, где  $V(\mathbf{k})$  имеет минимумы. Следовательно, для различных предположений относительно природы функций межатомного взаимодействия и, таким образом, для различных значений  $V_{ij}$  можно предсказать положения максимумов диффузного рассеяния, а значит, можно вывести тип упорядоченной структуры, которая должна образовываться в сплаве. С этой точки зрения вопрос был изучен Клэппом и Моссом [54], которые обнаружили интересную связь с упорядоченными структурами в реальных системах сплавов.

Определение значений  $V_{ij}$  из экспериментальных дифракционных интенсивностей проводилось, в частности, для исследования вклада электронов проводимости в конфигурационную энергию сплавов. Было показано, что минимумы  $V(\mathbf{k})$  и, следовательно, максимумы  $\alpha(\mathbf{k})$  могут встречаться для значений  $k$ , соответствующих векторам  $\mathbf{k}$  между плоскими областями поверхности Ферми сплава. Следовательно, форма поверхности Ферми может сильно влиять на форму диффузного рассеяния и, таким образом, на тип образующейся сверхструктуры. Уилкинс в 1970 г. дал расчет значений  $V_{ij}$ . Связь с поверхностями Ферми рассмотрена Каули и Уилкинсом [101]; более общее обсуждение с учетом образования некогерентных



доменных сверхструктур с длинным периодом (10—40 Å) в связи с дальнедействующими осцилляторными потенциалами и умозрительные соображения о положении для неметаллов см. в работе Каули [98].

### 17.7. Динамическое рассеяние на разупорядоченных кристаллах

#### 17.7.1. Динамические эффекты при диффузном рассеянии

При прохождении через кристалл как пучки резких (основных или сверхструктурных) отражений, так и диффузное рассеяние претерпевают дальнейшее рассеяние. Для резких отражений это будет когерентное динамическое рассеяние обычного типа, но с некоторым коэффициентом поглощения, поскольку часть энергии, отвечающая этим резким отражениям, уйдет на образование диффузного фона.

Для диффузного рассеяния наиболее сильный динамический эффект обусловлен динамическими взаимодействиями силой  $F_{\mathbf{h}}$  между амплитудами диффузного рассеяния, разделенными векторами  $\mathbf{h}$ , где  $\mathbf{h}$  и  $F_{\mathbf{h}}$  относятся к основным отражениям и соответствующим точкам обратной решетки. Такие взаимодействия, по-видимому, должны приводить к образованию линий Косселя или связанных с ними эффектов на рентгенограммах, но поскольку обычно используют несовершенные кристаллы с относительно большим мозаичным разбросом, эти линии очень слабы и динамическими эффектами чаще всего можно пренебречь.

В дифракции электронов положение другое. Здесь динамические дифракционные эффекты всегда сильные, и ими пренебрегать нельзя. Поскольку электронограммы, ввиду сравнительной легкости таких наблюдений все более широко используют при изучении разупорядоченных сплавов и образования сверхструктур, важно иметь хотя бы некоторые приблизительные указания на то, в какой степени динамические эффекты могут менять геометрию и относительные интенсивности кинематического диффузного рассеяния. Такие данные получили Фишер [135, 136] и Каули и Меррей [90].

#### 17.7.2. Расчет диффузного рассеяния

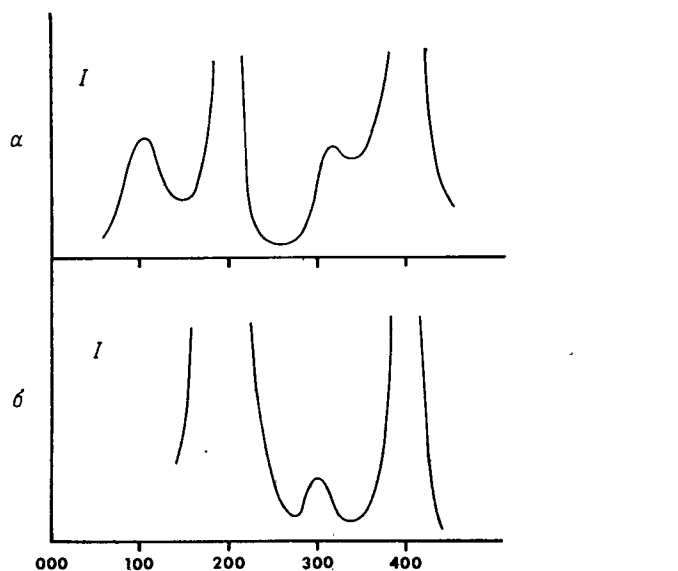
Фишер провел детальный расчет интенсивностей диффузного рассеяния для тонких кристаллов разупорядоченных сплавов Cu—Au, используя подход, сформулированный Йённесом [153, 154] и обобщенный в  $n$ -волновом методе Каули и Погани [340]. Рассматривая только диффузное рассеяние первого порядка, примем интенсивность общего диффузного рассеяния равной сумме интенсив-

ностей диффузного рассеяния, которые получаются от каждого тонкого слоя кристалла в отдельности. Область корреляции атомных положений можно считать малой, так что диффузное рассеяние от отдельных слоев некогерентное и складывают не амплитуды, а интенсивности.

Для слоя толщиной  $\Delta z$  на глубине  $z$  в кристалле толщиной  $H$ , как было показано на фиг. 12.3, считают, что падающий пучок сначала рассеивается усредненной решеткой в области от 0 до  $z$  и в результате образуется набор основных амплитуд пучка  $\Psi_z(\mathbf{h})$ . Каждый из этих пучков затем рассеивается в области толщиной  $\Delta z$ , давая основные отражения плюс диффузное рассеяние. Диффузное рассеяние определяется плоским сечением  $\omega = 0$  распределения  $I_d(u)$  рассеивающей способности, заданного как в выражении (17.19). В последнем слое кристалла, от  $z$  до  $H$ , все составляющие диффузного рассеяния подвергаются динамическому взаимодействию через основные брэгговские отражения. Пучок, рассеянный диффузно в направлении  $u'v'$ , например, взаимодействует со всеми пучками  $h + u', k + v'$ , где  $h, k$  — индексы отражений усредненной решетки. Это дает интенсивность диффузного рассеяния на слое в положении  $z$ , которую затем интегрируют по  $z$  от 0 до  $H$  и получают полную интенсивность диффузного рассеяния.

Результаты таких расчетов для двумерных дифракционных картин представляют значительный интерес. Похоже на то, что в общем отношении интенсивностей динамического и кинематического рассеяния для чисто диффузного рассеяния при наличии ближнего порядка можно представлять плавно изменяющейся функцией, возрастающей с расстоянием от начала координат. В связи с этим ожидается, что динамические эффекты не будут влиять на положение и форму максимумов диффузного рассеяния (за исключением случая почти совершенного кристалла, когда при прохождении через максимум появляется сильная кичучи-линия), но относительные интенсивности при переходе от одного участка электронограммы к другому в целом изменятся.

Кроме того, расчеты показали, что если смещение пиков ближнего порядка, связанное с размерами атомов, внесет вклад в рассеяние отдельных слоев, то такое смещение может быть скомпенсировано почти полностью при наличии сильного двумерного динамического рассеяния. Этот результат согласуется с умозрительным, основанным на грубых соображениях заключением Каули [85, 86], а именно: сильное динамическое взаимодействие может устранить вклады в интенсивности диффузного рассеяния, обусловленные смещением атомов, но не повлияет на вклады в интенсивность диффузного рассеяния, обусловленные перестановке, или изменениям рассеивающей способности атомов. Это также согласуется с экспериментальными наблюдениями. Например, фиг. 17.3 показывает распределение интенсивностей вдоль прямой  $h00$  в обратном простран-



Фиг. 17.3. Интенсивности диффузного рассеяния, измеренные вдоль линии  $h00$  обратного пространства для разупорядоченного кристалла  $\text{CuAu}_3$ . *a* — рентгеновские измерения, показывающие смещение пика 300 диффузного рассеяния, связанное с влиянием размера атомов (согласно работе Бэттермана [12]); *б* — электронографические измерения, не дающие смещений для пика 300 (согласно работе Ватанабе и Фишера [389]).

стве для разупорядоченной структуры  $\text{CuAu}_3$ , полученное методом дифракции рентгеновских лучей [12] и электронографически [389]. Смещение пика диффузного рассеяния, обусловленного ближним порядком, за счет влияния размеров атомов при дифракции рентгеновских лучей велико, но отсутствует в случае дифракции электронов. В то же время если при электронографических наблюдениях кристалл наклонить так, чтобы исключить сильные динамические взаимодействия для отдельных диффузных пиков, то смещение этих пиков, связанное с влиянием размеров атомов, станет заметным.

### 17.7.3. Сильное рассеяние и многоатомные корреляции

Недостаток данного рассмотрения, который в принципе может оказаться серьезным, — это допущение, что рассеяние на слое кристалла является кинематическим, даже если толщина слоя достаточно велика, чтобы корреляцию атомных положений при переходе от одного слоя к следующему можно было считать постоянной. Так, для сплава с тяжелыми атомами, такими, как  $\text{Cu}$  и  $\text{Au}$ ,

даже разностный член  $(f_A - f_B)$  эквивалентен рассеянию атомом среднего веса, для которого уже при толщине слоя в несколько атомных радиусов можно ожидать нарушения кинематического приближения.

Задачу для одного слоя в приближении фазовой решетки заново сформулировали Каули и Меррей [90]. Когда проектируется распределение потенциала в слое, то максимумы спроектированного потенциала изменяются в зависимости от числа атомов любого сорта в атомных рядах в направлении падающего пучка. При подстановке этих максимумов в комплексную экспоненту функции прохождения для фазовой решетки рассеяние уже не будет линейной функцией числа и сорта атомов. Амплитуды рассеянного излучения будут зависеть от вероятности встретить, скажем, линии из трех или четырех атомов золота. Резкие основные отражения будут модифицироваться псевдотемпературным фактором (см. гл. 12), который, как в случае интенсивностей диффузного рассеяния, будет зависеть от значений отдельных параметров многоатомной корреляции.

Предварительные расчеты показали, однако, что, кроме общего уменьшения интенсивностей диффузного рассеяния, влияние указанного усложнения на дифракционные картины будет невелико. Для возможного интервала значений параметров многоатомной корреляции разности интенсивностей диффузного рассеяния едва можно измерить с помощью существующих экспериментальных методов, особенно если картину рассеяния усложняют эффекты динамического рассеяния. Следовательно, в ожидании усовершенствования методики измерений и проведения более детальных расчетов для типичных случаев, по-видимому, можно надеяться, что простое кинематическое приближение для послойного рассеяния дает качественно правильные результаты.

## 17.8. Некогерентные домены

### 17.8.1. Упорядоченные некогерентные сверхструктуры

Во многих двойных сплавах и других системах помимо простых упорядоченных структур, которые мы рассматривали, существуют также сверхструктуры, обладающие много большими элементарными ячейками, которые возникают из-за периодических сдвигов в упорядоченных структурах. В структуре  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (фиг. 17.1, б), например, атомы  $\text{Au}$  могут с равной вероятностью располагаться предпочтительно в одном из четырех эквивалентных положений г.ц.к. решетки. Соответственно существуют четыре варианта структуры, связанные векторами сдвига с координатами  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$  и т.д. Сверхструктура может образовываться при пе-

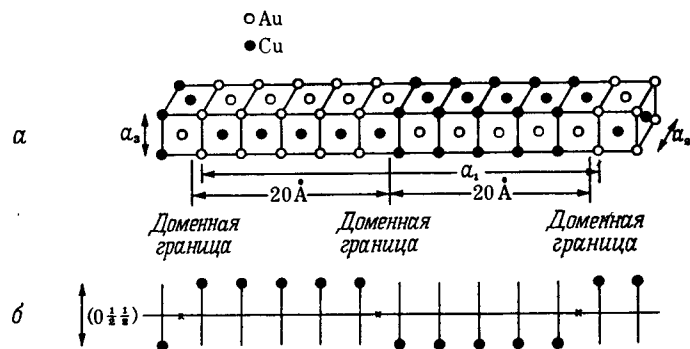
риодическом чередовании двух (или больше) из этих вариантов в одном, двух или трех измерениях [98, 348].

Из этих структур наиболее известна и хорошо изучена структура  $\text{CuAuII}$ , образованная чередованием в одном измерении пяти элементарных ячеек каждого из двух вариантов структуры  $\text{CuAuI}$ , показанной на фиг. 17.1, *в*. В одном варианте, как показано, имеется плоскость атомов  $\text{Cu}$ , проходящая через начало элементарной ячейки. В другом варианте атомы  $\text{Cu}$  и  $\text{Au}$  чередуются. Получающаяся в результате сверхструктура является ромбической с периодами  $a = 3,96$ ;  $b = M \cdot 3,97$ ;  $c = 3,68 \text{ \AA}$ , как показано на фиг. 17.4, *а*. Здесь  $M$  — число элементарных ячеек, приходящееся на половину длинного периода повторяемости, которое берется как  $M = 5,0$ . В первом приближении структуру можно описать упорядоченной элементарной ячейкой  $\text{CuAuI}$ , свернутой с функцией распределения, которая имеет одну точку на элементарную ячейку и обладает сдвигом на вектор  $(1/2, 0, 1/2)$  через каждые пять элементарных ячеек, как показано на фиг. 17.4, *б*.

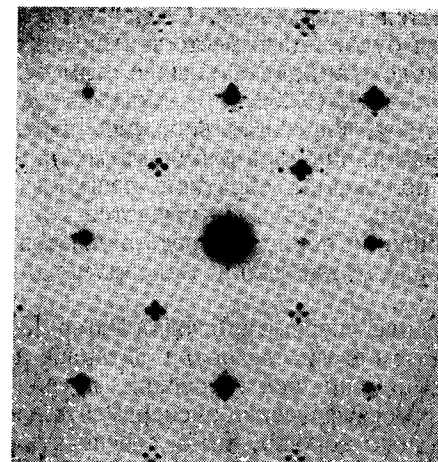
Фурье-преобразование этой функции распределения может быть записано как

$$\sum_k e^{2\pi i l 0 k} [1 + 2 \cos 2\pi k + 2 \cos 2\pi 2k] 2 \cos \pi (U/2 + 5k), \quad (17.35)$$

где  $U = h + l$  и  $h, k, l$  относятся к элементарной ячейке  $\text{CuAuI}$ . Первый член дает резкие пики на расстояниях  $k/10$ . Для четных  $h + l$  существуют максимумы только для целочисленных  $k$ . Для нечетных  $h + l$  существуют максимумы для нечетных  $k$ , помноженных на  $1/10$ . Следовательно, каждая неосновная точка обратной решетки структуры  $\text{CuAuI}$  замещается двумя сильными максиму-



Фиг. 17.4. *а* — схема периодической некогерентной доменной сверхструктуры  $\text{CuAu II}$ ; *б* — функция распределения одной точки на элементарную ячейку, использованная при выводе уравнения (17.35).



Фиг. 17.5. Электронограмма от  $\text{CuAuII}$  в направлении  $[100]$ , показывающая характерные группы пятен от сверхструктуры. (Согласно работе Огавы [322].)

мами, разделенными расстоянием  $1/5 b^*$ , плюс более слабые побочные максимумы. Поскольку оси некогерентных сверхструктурных доменов могут располагаться в любом направлении осей куба, то полная дифракционная картина является суммой большого числа эквивалентных распределений и электронограмма для пучка в направлении  $[100]$  будет такой, как показано на фиг. 17.5, с характерными группами пятен вместо каждого пятна сверхструктуры  $\text{CuAuI}$ .

Периодичность некогерентных сверхструктурных доменов для сплавов была приписана появлению дальнедействующих осцилляторных псевдопотенциалов, связанному с ограничением энергий электронов проводимости и импульсов на поверхностях Ферми [348, 366]. Было четко показано [182], что если средняя концентрация валентных электронов на атом изменяется путем добавления примесных атомов замещения другой валентности, то периодичность сверхструктуры с длинным периодом изменяется таким образом, что энергия электронов на поверхности Ферми принимает минимальное значение.

### 17.8.2. Некогерентные домены в разупорядоченных сплавах

Если нагревать сплав так, чтобы исчез дальний порядок, то можно ожидать, что дальнедействующий осцилляторный потенциал, который описывает члены, включающие энергии электронов,

фактически останется неизменным. Следовательно, в состоянии с ближним порядком будет иметь место тенденция сохранять корреляцию атомных положений, связанных с этим осцилляторным потенциалом соотношением (17.32).

Минимумы  $V(k)$  и, следовательно, максимумы интенсивности диффузного рассеяния, пропорциональные  $\alpha(k)$ , в самом деле находятся вблизи положений обратной решетки сверхструктуры. Диффузные максимумы, которые отмечаются для многих сплавов, имеющих лишь ближний порядок, представляются расщепленными почти таким же образом, как резкие максимумы для упорядоченных сплавов.

Такое расщепление впервые наблюдал Рэтер [344] при дифракции электронов, затем его исследовали Ватанабе и Фишер [389] и, наконец, при дифракции рентгеновских лучей наблюдал Мосс [315], когда рентгенографические экспериментальные методы были разработаны настолько хорошо, чтобы обеспечить достаточное разрешение.

Поскольку наличие такого расщепления дифракционных максимумов диффузного рассеяния предполагает, что корреляция занятости атомных положений простирается на расстояния, возможно, от 20 до 40 Å, состояние ближнего порядка удобно описывать с помощью параметров корреляции. Число коэффициентов порядка, которые при этом требуются, может оказаться очень большим. В качестве альтернативы уже стало обычной практикой описывать состояние ближнего порядка с помощью совокупности микродоменов, разделенных некогерентными границами и во многих случаях схожих, хотя и не всегда, с антифазными доменами, присутствующими в сплавах, обладающих дальним порядком. Моделирование на ЭВМ [152] позволило исследовать и весьма наглядно показать связь между микродоменными структурами и коэффициентами ближнего порядка.

Такая модель ближнего порядка чрезвычайно полезна, но, возможно, слишком буквально интерпретировали ее те исследователи, которые пытались визуализировать микродомены в сплавах с ближним порядком с помощью темнопольных электронных микрофотографий, используя для получения изображения только диффузные максимумы дифракционных картин. Некоторые трудности и источники ошибок этой методики были рассмотрены Каули [102, 103].

## ЗАДАЧИ

1. Найти предельные значения для параметров порядка  $\alpha_{0i}$  и  $(\sigma_{0i})$  для совершенных упорядоченных решеток  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$ . Как изменяются значения параметров порядка с температурой и длиной вектора  $|\mathbf{r}_{0i}|$ ?

2. Считая, что член, связанный с энергией, для ближайших соседей положителен, а отношения  $V_2/V_1 = -0,5$ ;  $V_3/V_1 = 0,2$ , где  $V_2$  и  $V_3$  относятся ко вторым и третьим ближайшим соседям, найдите минимумы значений  $V(k)$  и, следовательно, положения максимумов диффузного рассеяния для структуры  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , а также тип образующейся упорядоченной решетки. Прodelайте это также для  $V_2/V_1 = +0,75$ ;  $V_3/V_1 = +0,2$ .

## Протяженные дефекты

## 18.1. Введение

По вопросам, относящимся к протяженным дефектам, которые встречаются в большинстве типов кристаллов, существует обширная литература. Эти дефекты имеют фундаментальное значение при рассмотрении физических и химических свойств твердых тел и играют важную роль в технологии. Наиболее простые и хорошо известные дефекты — это дефекты упаковки, двойники и различные виды дислокаций. Сюда можно добавить также кластеры дефектов, агрегаты примесей, двумерные скопления отдельных атомов, как в зонах G — P, когерентные и некогерентные фазы, скопления вакансий, пустоты, центры упорядочения и т.д.

Мы хотели бы здесь сделать немного больше, чем проиллюстрировать то, как такие дефекты можно изучать дифракционными методами; ограничимся при этом дефектами упаковки и дислокациями.

До сих пор существовало два главных пути изучения данных дефектов. Исторически первый и по-прежнему важный метод — это наблюдение растяжения рефлексов или диффузного рассеяния на дифракционных картинах. Классические примеры таких дифракционных картин дают структуры с плотной упаковкой, когда гексагональные плотноупакованные атомные плоскости уложены с нарушением регулярности чередования двух плоскостей в гексагональной структуре с плотной упаковкой или чередования трех плоскостей в кубической структуре с плотной упаковкой. Могут быть нарушения в том или ином типе последовательности атомных плоскостей и даже почти полная беспорядочность при переходе от одного типа последовательности к другому. В обратном пространстве результатом этого будут непрерывные линии рассеивающей способности, перпендикулярные плоскостям плотной упаковки и проходящие через некоторые точки обратной решетки. Первоначальный анализ был выполнен на дефектах упаковки гексагонального кобальта [395], но затем последовали другие примеры, и было обнаружено, что аналогичные эффекты существуют для целого ряда структур металлических и неметаллических материалов. [172, 388].

Анализ природы дефектов и их распределения при расшифровке дифракционных картин в кинематическом приближении требует статистического усреднения по большому числу дефектов. Исходя из дифракционных интенсивностей, можно вывести и попытаться расшифровать обобщенную функцию Паттерсона (гл. 7). При этом можно воспользоваться построением «дерева вероятностей» (см. [388]) или формально более элегантными матричными методами, развитыми, например, Хендриксом и Теллером [193] и Какиноки и Комуруй [239, 240]. Мы решили изложить здесь несколько отличный метод, в котором используются вероятности появления различных типов дефектов упаковки в структуре.

В 50-х годах благодаря широкому развитию электронной микроскопии стало возможным изучение отдельных дефектов в тонких кристаллических пленках. Двумерные дефекты дают на снимках полосы. Дислокации выявляются как линии с темными или светлыми контрастом. В основу интерпретации таких картин была положена по существу динамическая теория дифракции электронов; быстро накапливался опыт изучения конфигураций дефектов и интерпретации их изображений (см. [195]). Несколькими годами позже появились аналогичные данные по наблюдениям дефектов в почти совершенных кристаллах с помощью дифракции рентгеновских лучей в условиях динамического рассеяния [249, 277, 278], а соответствующая теория дифракции рентгеновских лучей была развита на основе работы Като [250, 251]<sup>1</sup>. Позже был развит более точный метод для дифракции электронов, основанный на *n*-волновой динамической теории, и была решена трудная задача получения адекватной динамической теории для несовершенных кристаллов для всех видов излучения (см., например, работы Като [253] и Куриямы [270])<sup>2</sup>. Мы будем следовать этим методам лишь в общих чертах.

<sup>1</sup> Указанные работы Като содержат изложение вполне строгой теории рассеяния, но применительно к совершенным кристаллам. Эта теория отличается от теории Эвальда — Лауэ отходом от классического приближения плоской падающей волны. — *Прим. ред.*

<sup>2</sup> Работы Куриямы не получили признания. Работы П. Пеннинга, Д. ПOLDERA (P. Penning, D. Polder, Philips Res. Rep. 23, 1 (1968)); Н. Като, И. Пателья [N. Kato, I. Patel, Jour. Appl. Phys., 44, 965, 971 (1973)], а также Ф. Чуховского, В. Петрошени [Acta Cryst., A33, 311 (1977)] отвечают самым первым шагам теории, именно случаю упругой деформации. Существенно отметить, что по сравнению с динамической теорией рассеяния электронов степень нарушения кристалличности структуры, при которой сохраняется динамическое рассеяние рентгеновских лучей, чрезвычайно ограничена. — *Прим. ред.*

## 18.2. Дефекты упаковки — статистическая кинематическая теория

### 18.2.1. Метод Паттерсона для простого случая

Существуют много веществ, идеальная кристаллическая структура которых отвечает правильному наложению идентичных слоев толщиной в одну элементарную ячейку. В реальной структуре правильное наложение может нарушаться из-за смещения одного слоя, а значит, и всех последующих слоев относительно предыдущих. Если такие дефекты не слишком многочисленны, то в первом приближении можно допустить, что они встречаются случайно. Мы предполагаем, что существует некая вероятность  $\alpha$  того, что в упаковке встретится дефект, при котором смещение определяется вектором  $s$ .

Если вектор  $s$  не параллелен плоскости слоев, то в общем случае будет иметь место вычитание или добавление атомов к смещенному слою, чтобы плотность материала осталась приблизительно той же. Но пока мы отложим рассмотрение этого вопроса.

Поскольку структуру можно описать с помощью распределения электронной плотности

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) * d(\mathbf{r}),$$

где  $\rho_0(\mathbf{r})$  — электронная плотность одного слоя, а  $d(\mathbf{r})$  — некоторая функция распределения, то обобщенную функцию Паттерсона можно записать, как в (7.12), в виде

$$P(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) * \rho_0(-\mathbf{r}) * \mathcal{D}(\mathbf{r}),$$

где  $\mathcal{D}(\mathbf{r})$  — функция распределения Паттерсона, описывающая вероятность того, что если один слой имеет центр в начале координат, то другой слой будет иметь центр в точке  $\mathbf{r}$ . После  $n$  слоев вероятность встретить  $m$  дефектов дается функцией распределения Пуассона в следующем виде:

$$\begin{aligned} \text{вероятность 0 дефектов} & \exp\{-an\}, \\ \text{вероятность 1 дефекта} & an \exp\{-an\}, \\ \text{вероятность } m \text{ дефектов} & \frac{(an)^m}{m!} \exp\{-an\}. \end{aligned}$$

Векторы между началами двух слоев, разделенных  $n$  нормальными трансляциями плюс  $m$  дефектов (смещений), будут  $na + ms$ . Тогда обобщенная функция Паттерсона запишется как

$$P(\mathbf{r}) = N\rho_0(\mathbf{r}) * \rho_0(-\mathbf{r}) * \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \delta(\mathbf{r} - na - ms) \frac{(an)^m}{m!} \exp\{-an\} + \right.$$

$$\left. + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \delta(\mathbf{r} + na + ms) \frac{(an)^m}{m!} \exp\{-an\} + \delta(\mathbf{r}) \right]. \quad (18.1)$$

Преобразование Фурье дает распределение интенсивности

$$\begin{aligned} I(\mathbf{u}) = |F(\mathbf{u})|^2 & \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot n\mathbf{a}\} \exp\{2\pi i m \mathbf{u} \cdot \mathbf{s}\} \times \right. \\ & \times \frac{(an)^m}{m!} \exp\{-an\} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \exp\{-2\pi i \mathbf{u} \cdot n\mathbf{a}\} \times \\ & \left. \times \exp\{-2\pi i m \mathbf{u} \cdot \mathbf{s}\} \frac{(an)^m}{m!} \exp\{-an\} + 1 \right]. \quad (18.2) \end{aligned}$$

Суммирование по  $m$  дает  $\exp\{n\alpha \exp[2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{s}]\}$ , а суммирование по  $n$  производится с использованием соотношения  $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = (1-x)^{-1}$ ,

так что

$$\begin{aligned} I(\mathbf{u}) = |F(\mathbf{u})|^2 & [(1 - \exp\{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{a} - \alpha + \alpha \exp(2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{s})\})^{-1} + \\ & + (1 - \exp\{-2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{a} - \alpha + \alpha \exp(-2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{s})\})^{-1} - 1] = |F(\mathbf{u})|^2 \times \\ & \times \left[ \frac{1 - \exp\{2\alpha(\cos 2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{s}) - 1\}}{1 + \exp\{2\alpha(\cos 2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{s} - 1)\} - 2 \exp\{\alpha(\cos 2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{s} - 1) \cos(2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{a} + \alpha \sin 2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{s})\}} \right]. \quad (18.3) \end{aligned}$$

Если  $\alpha$  мало, то сразу можно увидеть, что эта функция обладает очень резкими максимумами, которые смещены из точек обратной решетки для бездефектного кристалла, если  $s$  не параллелен слоям. Положение максимумов дается выражением

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{a} - h/a = -(2\pi)^{-1} \alpha \sin 2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{s}. \quad (18.4)$$

Эти максимумы имеют высоту  $[\alpha(\cos 2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{s} - 1)]^{-1} |F(\mathbf{u})|^2$  и полуширину  $(\alpha/\pi)(\cos 2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{s} - 1)$ .

В качестве примера можно привести фторогерманат магния [24], структуру которого можно представить состоящей из четырех слоев атомов металла на элементарную ячейку во фторкислородной плотной упаковке. Слои перпендикулярны оси  $s$ . Присутствие фтора связано с дефектами упаковки, когда один из четырех слоев отсутствует. Компонента вектора  $s$  в направлении оси  $s$  будет  $-c/4$ . Тогда о пятнах 001 можно сказать следующее: пятно



Фиг. 18.1. Электрограмма от кристалла фторогерманата магния, показывающая вытягивание пятен вдоль направления  $c^*$ , связанное с плоскими дефектами в кристалле. (Любезно предоставлена П. Кунцманом.)

001 смещено на величину  $+\alpha/2\pi$  от начала и имеет полуширину  $\alpha/\pi$ , пятно 002 не смещено, но имеет полуширину  $2\alpha/\pi$ , пятно 003 смещено на  $-\alpha/2\pi$  по направлению к началу и имеет ширину  $\alpha/\pi$ , пятно 004 резкое и несмещенное. Это тот случай, который представлен на фиг. 18.1 электрограммой, из которой можно получить, что  $\alpha = 0,2$ .

Во всех подобных случаях, когда вектор  $s$  не параллелен слоям, наличие дефекта упаковки предполагает добавление или вычитание части слоя, что можно представить функцией  $\rho_1(\mathbf{r})$ , которая относится к тому же самому началу, что и  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Тогда можно записать

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) * d_0(\mathbf{r}) \pm \rho_1(\mathbf{r}) * d_1(\mathbf{r}), \quad (18.5)$$

где  $d_1(\mathbf{r})$  — функция распределения для плоскостей дефектов, и

$$P(\mathbf{r}) = \rho_0 * \rho_0 * d_0 * d_0 + (\rho_0(\mathbf{r}) * \rho_1(-\mathbf{r}) + \rho_0(-\mathbf{r}) * \rho_1(\mathbf{r})) * d_0 * d_1 + \rho_1 * \rho_1 * d_1 * d_1. \quad (18.6)$$

Хотя дефекты упаковки распределены случайным образом, статистика векторов от плоскостей с дефектами и от плоскостей без дефектов различна, так что  $d_0 * d_1 \neq \alpha(d_0 * d_0)$ . В еще не опубликованной работе Каули показано, что вклад  $F_1$  в максимумы диффузного рассеяния обычно настолько незначителен, что величинами  $\rho_1$  и  $F_1$  часто можно пренебречь. Таким образом, меняется лишь эффективная структурная амплитуда для данного слоя.

Если распределение дефектов упаковки не полностью случайное, то в первом приближении систему можно представить как сумму двух распределений, таких, что вероятность существования  $m$  дефектов в  $n$  слоях будет

$$a \frac{(an)^m}{m!} \exp\{-an\} + b \frac{(\beta n)^m}{m!} \exp\{-\beta n\}, \quad (18.7)$$

где  $a + b = 1$ . Если  $\beta > \alpha$ , положительные значения  $b$  соответствуют случаю, когда дефекты предпочитают группироваться вместе, а отрицательные значения  $b$  — случаю, когда имеется тенденция отталкивания дефектов. Выражение для интенсивности составляет сумму двух членов в квадратных скобках выражения (18.3).

### 18.2.2. Общее рассмотрение

Такую же формулировку можно использовать для более общего случая, когда есть много различных типов слоев и когда дефекты упаковки могут встречаться с характерными вероятностями, чтобы слой одного типа замещался другим неэквивалентным слоем. Допустим, что часть  $g_i$  слоев имеет электронную плотность  $\rho_i(\mathbf{r})$  и межслойное расстояние по нормали к слоям  $\mathbf{R}_i$ . Дефект упаковки, который обратит последовательность слоев типа  $i$  в последовательность слоев типа  $j$ , будет обнаруживаться с вероятностью  $\alpha_{ij}$  и даст вектор смещения  $s_{ij}$ . Значение  $g_i$  дается формулой

$$g_i = \sum_{j \neq i} g_j \alpha_{ji} \left/ \sum_i \alpha_{ij} \right. \quad (18.8)$$

Функцию Паттерсона в данном случае можно записать с помощью компонент от пары слоев, находящихся друг от друга на расстояниях  $0, 1, 2, \dots$  слоев. Тогда нулевой член в точности представляет собой сумму функций Паттерсона для всех отдельных слоев

$$P_0(\mathbf{r}) = \sum_i g_i (\rho_i * \rho_i) * \delta(\mathbf{r}). \quad (18.9)$$

Для ближайших соседних слоев существуют вероятности  $\alpha_{ij}$  наличия дефектов и вероятности  $1 - \sum_j \alpha_{ij}$  их отсутствия, так что

$$P_1(\mathbf{r}) = \sum_i g_i \rho_i * \left[ \rho_i \left( 1 - \sum_j \alpha_{ij} \right) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \sum_j \alpha_{ij} \rho_j * \right. \\ \left. * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{s}_{ij}) \right].$$

Для вторых ближайших соседей допустим возможность дефектов на обеих межслоевых границах, так что

$$P_2(\mathbf{r}) = \sum_i g_i \rho_i * \left[ \rho_i \left( 1 - \sum_j \alpha_{ij} \right)^2 * \delta(\mathbf{r} - 2\mathbf{R}_i) + \right. \\ \left. + \sum_j \alpha_{ij} \rho_j \left( 1 - \sum_k \alpha_{jk} \right) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j - \mathbf{s}_{ij}) + \right. \\ \left. + \left( 1 - \sum_j \alpha_{ij} \right) \sum_j \alpha_{ij} \rho_j * \delta(\mathbf{r} - 2\mathbf{R}_i - \mathbf{s}_{ij}) + \right. \\ \left. + \sum_j \sum_k \alpha_{ij} \alpha_{jk} \rho_k * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j - \mathbf{s}_{ij} - \mathbf{s}_{jk}) \right]. \quad (18.10)$$

Таким образом, можно записать выражение для всех  $P_N(\mathbf{r})$ . С ростом  $N$  такие выражения быстро становятся очень сложными, но мы можем заметить, что максимальное нужное значение  $N$  определяется тонкостью деталей, необходимых для определения функции плотности  $I(\mathbf{u})$ .

Для всех случаев, за исключением наиболее общих, члены  $P_N(\mathbf{r})$  или их преобразования  $I_N(\mathbf{u})$  образуют ряды, которые можно просуммировать. Например, если все слои имеют одинаковые периоды и, таким образом, одинаковые векторы повторяемости  $\mathbf{R}_i$ , можно записать

$$P_N(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - N\mathbf{R}) * \sum_i g_i \rho_i * \left[ \rho_i (1 - A_1)^N + \right. \\ \left. + \sum_i \alpha_{i2} \rho_2 * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}_{i2}) \{ (1 - A_1)^{N-1} + (1 - A_1)^{N-2} (1 - A_2) + \dots \} + \right. \\ \left. + \dots + \right]$$

$$\left. + \sum_1 \sum_2 \dots \sum_N \alpha_{12} \alpha_{23} \alpha_{34} \dots \alpha_{N-1, N} * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}_{12} - \mathbf{s}_{23} - \dots - \mathbf{s}_{N-1, N}) \right], \quad (18.11)$$

где индексы  $i, j, k, \dots$  заменили цифрами 1, 2, 3, ... и подставили  $A_1 = \sum_2 \alpha_{12}$  и т. д. В этом выражении в фигурных скобках содержатся полные однородные симметричные полиномы порядка  $(N - M)$  от переменных  $(1 - A_1), (1 - A_2), \dots, (1 - A_M)$ . Такие полиномы встречались в  $n$ -волновой динамической теории в гл. 11 и могут быть просуммированы:

$$\{\dots\}_M = \sum_{i=1}^M \frac{(1 - A_i)^N}{\prod_{j=1}^M (A_j - A_i)}. \quad (18.12)$$

При отрицательном  $N$  подставляем  $|N|$  в (18.12) и меняем знак  $\mathbf{s}_{ij}$  в выражении (18.11).

Для весьма специального случая, когда все  $\alpha_{ij}, \mathbf{R}_i, A_i, F_i$  и  $\mathbf{s}_{ij}$  равны, а  $g_i = 1$ , члены в фигурных скобках выражения (18.11) упрощаются до  $C_M^N (-A)^{N-M}$  и дают

$$P_N(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - N\mathbf{R}) * \rho_0(\mathbf{r}) * \rho_0(\mathbf{r}) * \left[ (1 - \alpha)^N \delta(\mathbf{r}) + \right. \\ \left. + \alpha C_1^N (1 - \alpha)^{N-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) + \dots + \alpha^M C_M^N (1 - \alpha)^{N-M} \delta(\mathbf{r} - M\mathbf{s}) + \dots \right].$$

Суммирование по  $N$  от  $-\infty$  до  $+\infty$  и использование соотношения

$$\sum_{n=M}^{\infty} C_M^n x^{n-M} = (1 - x)^{-M-1}$$

дают

$$I(\mathbf{u}) = |F_0(\mathbf{u})|^2 \times \left\{ \frac{\alpha(1-\alpha)(1-\cos 2\pi\mathbf{u} \cdot \mathbf{s})}{1-\cos 2\pi\mathbf{u} \cdot \mathbf{R} - \alpha(1-\alpha)(1-\cos 2\pi\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}) - 4\alpha \sin 2\pi\mathbf{u} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{s}) \sin \pi(\mathbf{u} \cdot \mathbf{s})} \right\}. \quad (18.13)$$

Легко видеть, что этот результат и выражение (18.3) для малых значений  $\alpha$  совпадают.

### 18.2.3. Дефекты в структурах с плотной упаковкой

Плотная упаковка атомов в простых структурах обычно описывается с помощью последовательности положений начал гексагональных двумерных атомных слоев, как показано на фиг. 18.2. Соседние слои могут находиться в положениях В или С относительно исходного слоя А. Последовательность слоев в гексагональной плотной упаковке (г.п.у.) можно записать как АВАВАВ... или



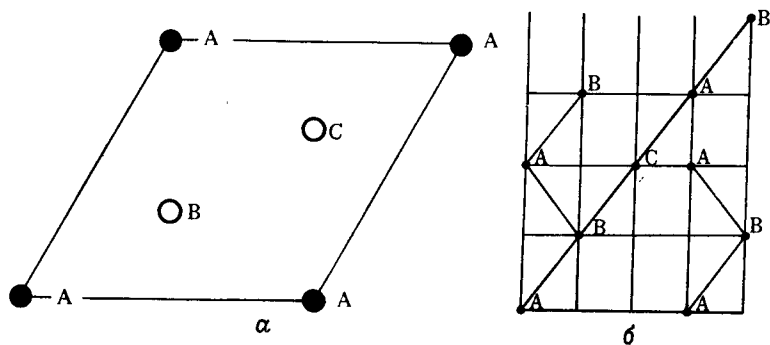
АСАСАС..., или другим эквивалентным образом, а в кубической плотной упаковке — как АВСАВС или АСВАСВ... Можно получить удобные схемы таких последовательностей и их дефектов, рассматривая сечения структуры по плоскостям (110), как показано на фиг. 18.2, б; оси  $a$  и  $c$  можно провести в этой же плоскости. Тогда  $a = 3^{1/2} a_0$ , где  $a_0$  — периодичность гексагонального слоя, а  $c$  можно выбрать равным оси г.п.у. ячейки, оси с г.ц.к. ячейки или, для удобства, толщине одного слоя.

Чтобы описать дефекты упаковки в г.п.у. структурах в соответствии с данной выше схемой, выберем ось  $c$  равной оси с г.п.у. так, чтобы  $R = c$ . Тогда ошибки роста, которые образуют последовательность, подобную АВАВСВСВ..., можно описать с помощью двух видов дефектов, встречающихся с равной вероятностью, один из которых — ошибка в слое  $z = 0$ , а другой — ошибка в слое  $z = 1/2$ ; первая дает сдвиг  $s = c/2 + a/3$  и одну дополнительную плоскость атомов; вторая дает сдвиг  $-s$  и одна плоскость атомов вычитается.

Тогда, пренебрегая первоначально добавленной и вычтенной плоскостями, имеем

$$I(u) = \sum_N \exp\{2\pi i u \cdot RN\} |F_0(u)|^2 \times [(1-2\alpha)^N + \alpha(\exp\{2\pi i u \cdot s\} + \exp\{-2\pi i u \cdot s\}) C_1^N (1-2\alpha)^{N-1} + \dots + \alpha^n (2 \cos 2\pi u \cdot s)^n C_n^N (1-2\alpha)^{N-n} + \dots]. \quad (18.14)$$

Суммирование по  $N$  дает



Фиг. 18.2. Последовательности упаковки в плотноупакованных структурах  
 $a$  — обозначение чередующихся положений для двумерных плотноупакованных слоев;  
 $b$  — последовательность упаковки при расположении атомов в плоскостях (110).

$$\frac{I(u)}{|F_0(u)|^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{\exp\{2\pi i u \cdot Rn\} \alpha^n (2 \cos 2\pi u \cdot s)^n}{[1 - (1-2\alpha) \exp\{2\pi i u \cdot R\}]^{n+1}} + \text{Компл. сопр.} \right] - 1 = \frac{1 - [1 - 2\alpha(1 - \cos 2\pi u \cdot s)]^2}{1 + [1 - 2\alpha(1 - \cos 2\pi u \cdot s)]^2 - 2[1 - 2\alpha(1 - \cos 2\pi u \cdot s)] \cos 2\pi u \cdot R}. \quad (18.15)$$

Сразу видно, что этот результат дает такое же распределение интенсивности, как и результаты, полученные другими методами [388]. Пятна  $hl$  от нашей двумерной элементарной ячейки будут резкими для  $h = 3n$ . Для  $h \neq 3n$  существуют непрерывные линии интенсивности в направлении  $s^*$  с максимумами для целочисленных  $l$ ; максимумы для нечетных  $l$  имеют высоту, в 9 раз большую, а ширину, в 3 раза меньшую, чем максимумы с четными  $l$ .

Для г.ц.к. структуры выберем косоугольную двумерную элементарную ячейку в плоскости (110) так, чтобы одна ось совпала с осью  $a$ , а другая — с векторами от атома в положении А одного слоя до атомов в положении В или С следующего слоя. Таким образом, имеем два типа слоев  $\rho_1$  и  $\rho_2$ , которые отличаются векторами повторения  $R_1$  и  $R_2$ . Ошибки роста в г.ц.к. структуре возникают, когда вектор  $R_1$  меняется на вектор  $R_2$  или наоборот при  $s = 0$ .

Для дефектов типа «смещения» или «деформации» в г.ц.к. решетке, если структура характеризуется вектором повторяемости  $R_1$ , дефект упаковки приводит к сдвигу на  $s = a/3$ , а для  $R_2$  сдвиг равен  $-s = -a/3$ , однако при переходе от одного варианта структуры к другому тип структуры не меняется. Различные другие типы дефектов можно описать подобным же образом, упрощая соответственно общую формулировку, данную выше.

### 18.3. Динамическая дифракция на дефектах упаковки

Возможность интерпретации изображений, полученных от отдельных дефектов упаковки на электронных микрофотографиях, значительно расширила наши знания относительно формы и разнообразия дефектов упаковки и, что более важно, относительно взаимодействия этих дефектов с другими плоскими дефектами, дислокациями, границами зерен и т.д. Заметим, что данные о взаимодействии дефектов почти невозможно получить, если ограничиться лишь дифракционными исследованиями статистических распределений, рассмотренных выше.

Интерпретация изображений дефектов обычно включает использование колонкового приближения (см. фиг. 10.7). Если плоскость, в которой находится дефект, пересекает образец из тонкой фольги, то можно рассмотреть дифракцию в совершенной области кристалла над дефектом, трансляцию решетки на вектор смещения  $s$  в точке, где расположен дефект, который аппроксимируется сдвигом,

перпендикулярным колонке, а затем дифракцию в области кристалла, которая следует за дефектом. Расчет амплитуд для совершенных кристаллических областей можно провести любым доступным  $n$ -волновым методом динамической теории; сдвиг модулирует структурные амплитуды для соответствующей части кристалла при их умножении на  $\exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{s}\}$ .

Наиболее характерные черты изображений дефектов можно получить на основе двухволновой динамической теории, описанной в гл. 8 и 10. В соответствии с формулировкой блоховской волны пучок, падающий под брэгговским углом, порождает две блоховские волны  $\psi^{(1)}$  и  $\psi^{(2)}$ , для которых компоненты волнового вектора в направлении распространения будут  $k_0 \pm \xi$ , где  $\xi = |v_h|/2\lambda$ . Обе блоховские волны распространяются с показателем преломления  $n = 1 + (\Phi_0 \pm \Phi_h)/2E$  и коэффициентами поглощения  $\mu_0 \pm \mu_h$ . Пройдя в кристалле толщину  $z$ , обе волны окажутся смещенными по фазе на величину  $2\xi z$ , которая равна  $2\pi$  для  $z = 2h^2\lambda/\pi me\Phi_h \equiv \xi_h$ , экстинкционному расстоянию. Такая возрастающая разность фаз приводит к появлению синусоидальных полос, связанных с толщиной, для клинообразных кристаллов. Блоховские волны можно записать следующим образом:

$$\psi^{(1)} = 2^{-1/2} [\exp\{2\pi i \mathbf{k}^{(1)} \cdot \mathbf{r}\} - \exp\{2\pi i (\mathbf{k}^{(1)} + \mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}\}], \quad (18.16)$$

$$\psi^{(2)} = 2^{-1/2} [\exp\{2\pi i \mathbf{k}^{(2)} \cdot \mathbf{r}\} + \exp\{2\pi i (\mathbf{k}^{(2)} + \mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}\}].$$

В области дефекта упаковки каждая из блоховских волн начальной части кристалла действует как падающая волна и порождает две блоховские волны в другой части кристалла:

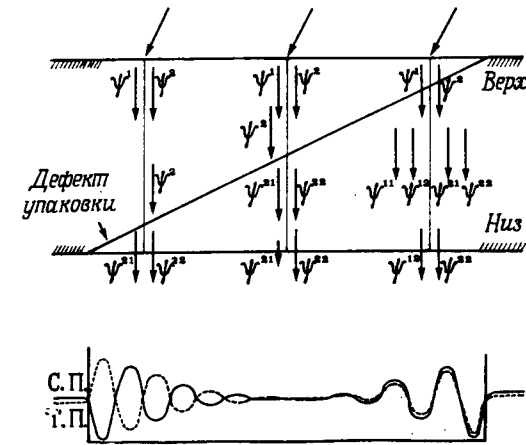
$$\psi^{(1)} \rightarrow \psi^{11} + \psi^{12},$$

$$\psi^{(2)} \rightarrow \psi^{21} + \psi^{22}.$$

Из схемы фиг. 9.1 ясно, что если  $\mathbf{h} \cdot \mathbf{s} = 1/2$ , волна, которая имела узлы на атомных плоскостях, теперь будет образовывать узлы между ними и наоборот. Следовательно, указанные две блоховские волны меняются ролями. Разность фаз в кристалле толщиной  $H$  с дефектом, расположенным на толщине кристалла  $z$ , будет

$$(k_1 - k_2)z + (k_2 - k_1)(H - z) = (k_2 - k_1)H + 2(k_1 - k_2)z. \quad (18.17)$$

Таким образом, от изменения  $z$  разность фаз зависит в 2 раза сильнее, чем от изменения  $H$ . Следовательно, на изображении кристалла появятся полосы, подобные тем, которые получаются на изображении клиновидного кристалла, но расстояние между ними уже будет в 2 раза меньше.



Фиг. 18.3. *a* — иллюстрация относительных вкладов различных блоховских волн в контраст изображения дефекта упаковки в толстом поглощающем кристалле; *б* — интенсивность профилей темнопольного и светлопольного изображений, полученных при условиях *a*.

Для толстого кристалла, в котором поглощение существенно, можно использовать довод, приведенный Хашимото и др. [180], основанный на рассмотрении фиг. 18.3. Если дефект находится в нижней части кристалла, как показано на фигуре слева, то волна  $\psi^{(1)}$  сильно ослабляется в верхней части кристалла, так что в области дефекта попадает лишь волна  $\psi^{(2)}$ , дающая  $\psi^{21}$  и  $\psi^{22}$ , которые интерферируют с почти равными амплитудами на выходной поверхности и дают интенсивные полосы в светлом и темном полях, как для тонкого клинообразного кристалла.

Когда дефект расположен в средней части кристалла, блоховская волна  $\psi^{(2)}$  наиболее сильная в месте расположения дефекта и дает  $\psi^{21}$  и  $\psi^{22}$ , но во второй части кристалла  $\psi^{21}$  ослабляется больше. Тогда изображение получается в результате интерференции  $\psi^{22}$  с значительно более слабой волной  $\psi^{21}$  и полосы будут иметь очень слабый контраст.

Для дефекта в верхней части кристалла все четыре волны  $\psi^{11}$ ,  $\psi^{12}$ ,  $\psi^{21}$ ,  $\psi^{22}$  возникают в месте нахождения дефекта, но  $\psi^{11}$  и  $\psi^{21}$  ослабляются сильнее, так что изображение получается в результате интерференции одинаково сильных волн  $\psi^{12}$  и  $\psi^{22}$  и имеет яркие полосы. Однако из выражения (18.16) можно видеть, что для этого случая фазы компоненты дифрагированной волны относительно компоненты падающей блоховской волны будут противоположны по знаку для  $\psi^{12}$  и  $\psi^{22}$ , но одинаковы для  $\psi^{21}$  и  $\psi^{22}$ , что было важным в случае дефекта в нижней части кристалла. Следовательно-

но, для темнопольного изображения полосы не будут совпадать по фазе с полосами светлопольного изображения, если дефект находится в нижней части кристалла, но они будут в фазе для дефекта в верхней его части, как показано на фиг. 18.3, б. Таким образом, можно различить верхнюю и нижнюю части фольги<sup>1</sup>.

При отклонении от брэгговского угла разница между  $k^{(1)}$  и  $k^{(2)}$  возрастает, а начальные амплитуды блоховских волн перестают быть равными. Следовательно, полосы становятся более слабыми и располагаются ближе друг к другу.

Отклонение от идеальных двухволновых условий увеличивает число блоховских волн и усложняет картину полос. Тогда интерпретация изображения зависит от полных расчетов с учетом  $n$  пучков.

## 18.4. Дислокации

### 18.4.1. Дифракционные эффекты

Поскольку обычные дифракционные методы и другие методы получения изображений<sup>2</sup> нечувствительны к деталям конфигураций атомов вокруг ядра дислокации, обычно оказывается достаточно рассмотреть простую классическую модель поля деформаций дислокации, в основе которой лежит макроскопическая теория упругости. Рассмотрение часто ограничивают дополнительным допущением изотропности упругих свойств материала.

Для винтовой дислокации вектор Бюргерса  $\mathbf{b}$  параллелен линии дислокации. Смещения атомов происходят в направлении  $\mathbf{b}$  и уменьшаются обратно пропорционально расстоянию от линии дислокаций. Расстояние между атомными плоскостями, параллельными линии дислокаций, предполагается неизменным.

Чисто краевую дислокацию можно рассматривать как край дополнительной полуплоскости атомов. Вектор Бюргерса  $\mathbf{b}$  перпендикулярен этой дополнительной полуплоскости и, таким образом, перпендикулярен линии дислокаций. Расстояния между атомными плоскостями, перпендикулярными линии дислокаций, сохраняются. В пределах этих плоскостей смещения атомов имеют компоненты  $R_1$ , параллельные  $\mathbf{b}$  и  $R_2$ , перпендикулярные  $\mathbf{b}$ , где

<sup>1</sup> Известная работа Хашимото и др. [180] изложена недостаточно ясно, так как автор употребляет термин «волна» как для бегущих волн  $\psi^k$ , так и для стоячих волн, возникающих в соответствии с (18.16); стоячие волны, которые образуются интерференцией двух бегущих (преломленной и дифрагированной), могут образовывать узлы и пучности на атомных плоскостях и в этом случае или поглощаются между этими плоскостями или проходят с ничтожным поглощением (известная модель Боррмана). — Прим. ред.

<sup>2</sup> С чисто амплитудным контрастом. — Прим. ред.

$$R_1 = \frac{b}{2\pi} \left[ \Phi + \frac{\sin 2\Phi}{4(1-\nu)} \right],$$

$$R_2 = -\frac{b}{2\pi} \left[ \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \ln |r| + \frac{\cos 2\Phi}{\Delta(1-\nu)} \right]. \quad (18.18)$$

Здесь  $\Phi$  — угол, измеряемый от направления, перпендикулярного дополнительной полуплоскости,  $r$  — расстояние от линии дислокаций, а  $\nu$  — коэффициент Пуассона для данного материала.

Задача кинематической дифракции от игольчатого кристалла, обладающего осевой винтовой дислокацией, была разработана Вильсоном [396], который показал, что точки обратной решетки уширяются в диски, перпендикулярные оси дислокаций; направление оси было принято совпадающим с осью  $c$ . Соответственно ширина таких дисков увеличивалась с ростом  $|\mathbf{b}|l$ , где  $\mathbf{b}$  — вектор Бюргерса, а  $l$  — соответствующий индекс. Максимумы обратной решетки для  $l = 0$  не подвергались влиянию дислокации. Аналогичные результаты были также получены для чисто краевой и смешанной дислокаций (см. [265]).

Наблюдать указанные дифракционные эффекты, используя рентгеновские лучи, довольно трудно, поскольку объемы образцов, подвергающиеся воздействию одной дислокации, слишком малы, чтобы вызвать измеримые интенсивности. В большинстве материалов, содержащих большое число дислокаций, их ориентации могут оказаться более или менее случайными или же в результате сегрегации образуются дислокационные сетки. Эти последние формируют границы зерен с малоугловым рассеянием. В результате мы переходим к дифракции от мозаичного кристалла или от кристалла с внутренними деформациями. В каждом случае влияние этих эффектов на интенсивности можно оценить статистически (гл. 16). Недавно было обнаружено, что в некоторых материалах параллельное расположение дислокаций может обладать достаточной регулярностью, чтобы привести к образованию сверхструктуры. Сасс и его сотрудники предложили использовать измерение интенсивностей сверхструктурных отражений как основу для структурного анализа, результатом которого было бы определение точного расположения атомов вокруг дислокаций.

В настоящее время представляется вполне возможным получать электронограммы от игольчатых кристаллов с винтовыми дислокациями [70] или от небольших областей тонких кристаллов, содержащих отдельные дислокации любого типа [57, 97]. Однако экспериментальные трудности и неоднозначная интерпретация интенсивностей, сильно зависящих от динамической дифракции, до сих пор не позволили провести детального исследования этими методами.

### 18.4.2. Получение изображений дислокаций

Некоторые указания на характер контраста электронно-микроскопических изображений дислокаций можно получить с помощью колонкового приближения. Для колонок, проходящих через ядро дислокаций, плоскости атомов смещены, как в случае дефектов упаковки, с той разницей, что смещение происходит на расстоянии десятков или сотен ангстрем. Следовательно, можно ожидать, что проектируемые линии дислокаций будут давать осциллирующий контраст, подобный контрасту полос от дефектов упаковки.

Кроме наличия линии дислокаций, влияние дислокаций сказывается в наклоне плоскостей решетки по направлению к брэгговскому углу или от него, причем этот наклон происходит в противоположных направлениях с обеих сторон. Следовательно, за исключением случая, когда неискаженный кристалл находится под точным брэгговским углом, можно ожидать возникновения асимметричного контраста относительно изображения линии дислокаций.

Такие выводы в некоторых случаях согласуются с экспериментальными наблюдениями, однако получающиеся изображения обнаруживают большое число деталей, которые в общем зависят от условий дифракции, вектора Бюргера и упругих постоянных материала. Хед [185] разработал систему быстрого моделирования с помощью ЭВМ теоретических изображений для различных значений указанных параметров. Обычно при этом используется приближенный метод двухволновой динамической теории, однако возможно его обобщение до  $n$ -волнового случая. Таким образом, изображения дислокаций, дефектов упаковки или других дефектов можно рассчитать для всех возможных комбинаций параметров рассматриваемой системы. Сравнение расчетных изображений с экспериментально наблюдаемыми позволяет однозначно идентифицировать тип дефекта [186, 218].

В простейшем случае двухволновой теории для изотропных материалов отсутствие искажения межплоскостных расстояний приводит к исчезновению контраста изображения линии дислокации, если  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ , где  $\mathbf{g}$  — вектор дифракции. Это простое соотношение широко применялось для идентификации дислокаций, однако, как показывают тщательные расчеты, оно может оказаться непригодным для анизотропных материалов или в условиях  $n$ -волновой дифракции, так что его следует использовать с осторожностью.

### 18.4.3. Усреднение по углам падения

В электронной микроскопии падающий пучок обычно делают сходящимся на уровне образца путем фокусировки с помощью конденсорной линзы и переднего поля объективной линзы, однако угол

сходимости редко приближается к значению  $10^{-2}$  рад и обычно меньше угловой ширины для случая сильного отражения. Следовательно, приближение плоской падающей волны не приводит к появлению серьезных ошибок<sup>1</sup>.

В сканирующей электронной микроскопии часто бывает удобным использовать широкоугольный детектор для отбора значительной части рассеянного излучения. На основе принципа взаимности (см. [93—96])<sup>2</sup> можно показать, что это эквивалентно использованию очень большого угла падения в обычной просвечивающей электронной микроскопии. Контраст изображения в этом случае дается усреднением по большому интервалу направлений падающего пучка. Этот эффект сильно понижает контраст полос от дефектов упаковки. Общий контраст изображения дислокаций несколько понижается, осциллирующая компонента стремится исчезнуть и изображение дислокации стремится стать однородно темным (на позитиве светлопольного изображения) [29].

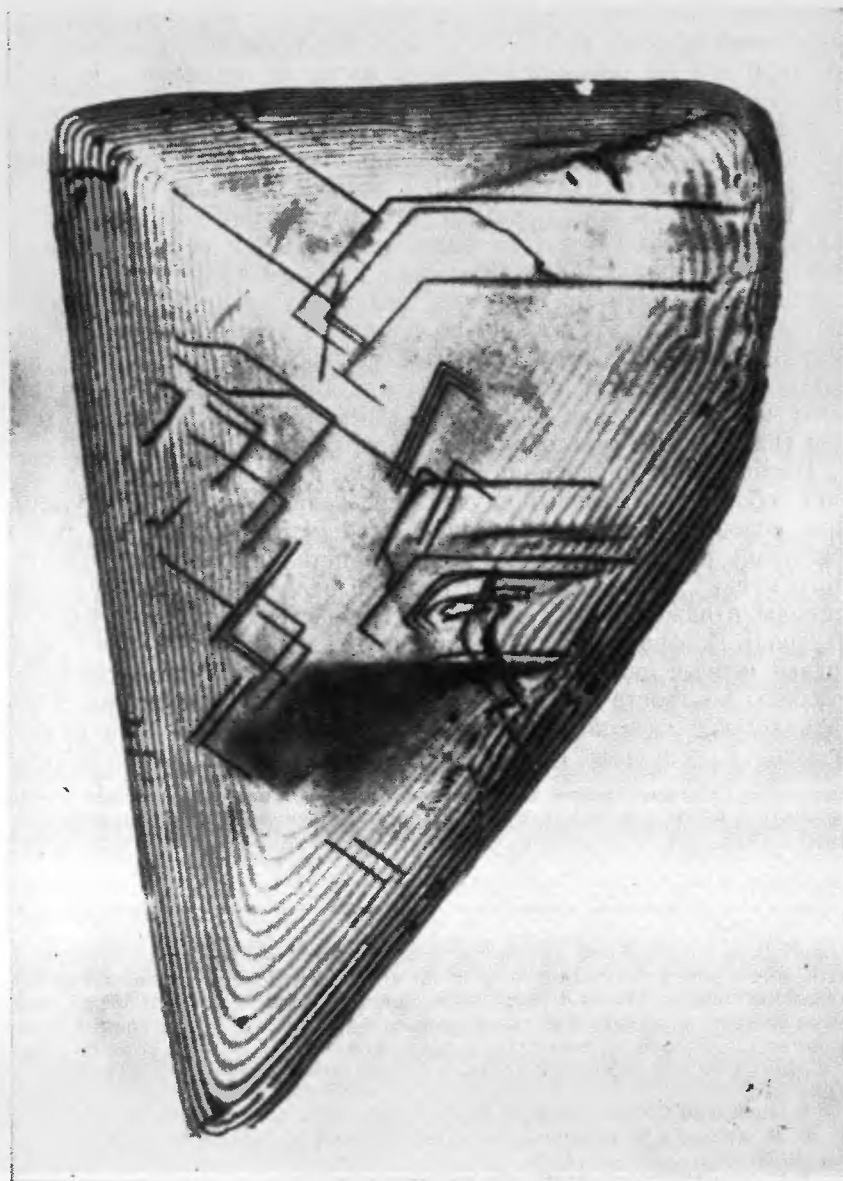
Изображение дислокаций в рентгеновской топографии представляет собой экстремальный случай усреднения по падающим углам. При условии достаточно хорошей коллимации падающего пучка обычными рентгенографическими устройствами угол сходимости этого пучка<sup>3</sup> примерно на два порядка величины больше угловой ширины отражений от совершенных областей кристалла (обычно  $10^{-5}$  рад). Изображения дислокаций представляют собой почти однородные черные линии с весьма незначительными следами осциллирующего контраста или асимметрии [278]. Конечно, можно получить хорошо сколлимированные падающие рентгеновские пучки, используя, например, прохождение через толстый почти совершенный кристалл. В таких условиях можно наблюдать полный набор эффектов динамического контраста, как в электронной микроскопии<sup>4</sup>. Фиг. 18.4 является рентгеновской топограммой кристалла

<sup>1</sup> Это утверждение автора не является бесспорным. Оценка полуширины максимумов электронной дифракции производится на основе формул двухволнового приближения, которые автор неоднократно критиковал на протяжении всей книги. Из этих формул следует, что полуширина  $\sim 10^{-2}$  рад относится лишь к рассеянию тяжелыми атомами в простейших структурах. В большинстве же случаев максимальная полуширина  $\sim 50'$ . Таким образом, приближение плоской падающей волны в указанных условиях некорректно. — Прим. ред.

<sup>2</sup> Наиболее общее доказательство принципа взаимности см. в книге: Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, М., 1959, стр. 365. — Прим. ред.

<sup>3</sup> И дисперсия. — Прим. ред.

<sup>4</sup> В настоящее время практически решена задача получения рентгеновских пучков с угловой расходимостью, на порядок меньшей полуширины динамического максимума. См., например, гл. 9 в книге: З. Г. Пинскер, Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах, «Наука», 1974. — Прим. ред.



Фиг. 18.4. Полосы равной толщины и изображение дислокаций на рентгеновской топограмме от пирамидального кристалла кремния с максимальным диаметром 1,5 мм.

Картина получена при использовании  $\text{AgK}_\alpha$ -излучения и отражений типа III (согласно работе Боррмана [41]).

кремния, на которой видны толщинные полосы и изображения дислокаций с некоторым осциллирующим контрастом.

#### 18.4.4. *n*-волновые дифракционные эффекты

Если считать справедливым колонковое приближение, расчеты дифракционных амплитуд или интенсивностей изображений можно провести, модифицируя программы для ЭВМ для совершенных монокристаллов. Многие исследователи использовали уравнения Хови и Уилана, данные в гл. 10. Так же хорошо можно применять и методы, рассмотренные в гл. 11, если заменить постоянные значения фурье-коэффициентов распределений потенциала различных слоев на значения, которые являются функциями их глубины в кристалле. Значения этих коэффициентов Фурье для различных слоев получают с помощью вспомогательных программ, исходя из предполагаемой формы возмущения в структуре.

Если колонковое приближение недостаточно, как в случае расчетов изображений с высоким разрешением (2–3 Å) искаженных кристаллических структур, то можно использовать метод, упомянутый в конце гл. 11; тем самым предполагают, что дислокация или какой-либо другой дефект встречается с каким-то периодом, а расчеты проводят как в случае структуры с большой элементарной ячейкой с учетом большого числа дифрагированных пучков.

Одно из важных следствий *n*-волнового приближения — метод Кокейна и др. [58] для получения темнопольного изображения с помощью слабого пучка. Эти авторы показали, что если для получения темнопольного изображения вместо сильного внутреннего отражения использовать слабое отражение, соответствующее точке обратной решетки, далеко отстоящей от сферы Эвальда, то изображения дислокаций получаются более резкими. В этом методе ширина изображения составляет 10–20 Å по сравнению с 100–200 Å, которые наблюдаются при обычных методах. Соответственно становится возможным наблюдение многих тонких деталей в участках разделения дислокаций и их взаимодействия.

Кокейн указал на то, что простое псевдокинематическое описание приводит к хорошему согласию с экспериментом. Можно утверждать, что для точек обратной решетки, далеко отстоящих от сферы Эвальда, заметная интенсивность будет возникать лишь тогда, когда плоскости решетки наклонены на относительно большой угол, а это возможно лишь вблизи ядра дислокации. Однако разрешение изображения, достигнутое в настоящее время, таково, что описание с помощью плоскостей решетки становится неадекватным для области ядра дислокации и расчет интенсивности должен в любом случае включать *n*-волновые динамические расчеты.

Дальнейшие возможности изучения конфигураций атомов в пределах ядра дислокации с помощью непосредственного получения изображений положений атомов — дело близкого будущего.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Allpress J. G. et al., Acta Cryst., A28, 528 (1972) [гл. 13].
2. Allpress J. G., Sanders J. V., Journ. Appl. Cryst., 6, 105 (1973) [гл. 13].
3. Amelinckx S., Solid state physics, Suppl. 6, Academic Press, New York, 1964 [гл. 13].
4. Anderson J. S., Bull. Soc. Chim. France, 2203 (1969) [г. 17].
5. Andersson B., Gjønnnes J. K., Tafto J., Acta Cryst., A30, 216 (1974) [гл. 12].
6. Anstis G. R., et al., Acta Cryst., A29, 138 (1973) [гл. 13].
7. Arzac J., Fourier transforms and the theory of distributions, Prentice Hall, Englewood-Cliffs, N. J., 1966 [гл. 2].
8. Authier A., В книге Modern diffraction and imaging techniques in materials science, eds. S. Amelinckx et al., North-Holland, Amsterdam, 1970 [гл. 15].
9. Authier A., В книге Advances in structural research by diffraction methods, Vol. 3, eds. R. Brill, R. Mason, Pergamon, Oxford, 1970, p. 1.
10. Bacon G. E., Neutron diffraction, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1962 [гл. 4, 6, 12]. (Имеется перевод: Дж. Бэкон, Дифракция нейтронов, ИЛ, 1957.)
11. Balter S., Feldman R., Post B., Phys. Rev. Lett., 27, 307 (1971) [гл. 14].
12. Batterman B. W., Journ. Appl. Phys., 28, 556 (1957) [гл. 17].
13. Batterman B. W., Appl. Phys. Lett., 1, 68 (1962) [гл. 9].
14. Batterman B. W., Phys. Rev., 133, A759 (1964) [гл. 9].
15. Batterman B. W., Cole H., Rev. Mod. Phys., 36, 681 (1964) [гл. 8, 9].
16. Beauvoillain J., Journ. de Microsc., 9, 455 (1970) [гл. 14].
17. Becker P. J., Coppens P., Acta Cryst., A30, 129 (1974) [гл. 16].
18. Bell W., Proc. 29th Annual EMSA Meeting, 184 (1971) [гл. 15].
19. Benedek R., Ho P. S., Journ. Phys. F: Metal Phys., 3, 1285 (1973) [гл. 12].
20. Berry M. V., Journ. Phys. C4, 697 (1971) [гл. 13].
21. Berry M. V., Mount K. E., Rep. Progr. Phys., 35, 315 (1972) [гл. 13, 14].
22. Bethe H. A., Ann. Physik, 87, 55 (1928) [гл. 1, 8, 16].
23. Blackman M., Proc. Roy. Soc. London, A173, 68 (1939) [гл. 16].
24. Bless P. W. et al., Journ. Sol. St. Chem., 4, 262 (1972) [гл. 18].
25. Bonse U., Hart M., Appl. Phys. Lett., 6, 155 (1965) [гл. 15].
26. Bonse U., Hart M., Physics Today, August, 26 (1970) [гл. 15].
27. Booker G. R. et al., Phil. Mag., 16, 1185 (1967) [гл. 14].
28. Booker G. R., в книге Modern diffraction and imaging techniques in materials science, eds. S. Amelinckx et al., North-Holland, Amsterdam, 1970 [гл. 14].
29. Booker G. R., et al., в книге Scanning electron microscopy, 1974, Proc. 7th annual scanning electron microscopy symposium, eds. Johari, I. Corvin, I. I. T. Research Institute, Chicago, 1974, p. 225 [гл. 18].
30. Borie B., Acta Cryst., 10, 89 (1957) [гл. 12, 17].
31. Borie B., Acta Cryst., 12, 280 (1959) [гл. 12].
32. Borie B., Acta Cryst., 14, 472 (1961) [гл. 12].
33. Borie B., Acta Cryst., 21, 470 (1966) [гл. 8].
34. Borie B., Acta Cryst., A26, 533 (1970) [гл. 12].
35. Borie B., Sparks C. J., Acta Cryst., A27, 198 (1971) [гл. 17].
36. Born M., Misra R. D., Proc. Camb. Phil. Soc., 36, 466 (1940) [гл. 12].
37. Born M., Wolf E., Principles of optics, Pergamon Press, London, 1964 [гл. 3]. (Имеется перевод: М. Борн, Э. Вольф, Основы оптики, «Наука», 1970.)
38. Borrmann G., Ann. d. Phys., 27, 669 (1936) [гл. 14].
39. Borrmann G., Phys. Zs., 43, 157 (1941) [гл. 9].
40. Borrmann G., Zs. Phys., 127, 297 (1950) [гл. 9].
41. Borrmann G., Zs. Kristallogr., 120, 143 (1964) [гл. 14].
42. Borrmann G., Hartwig W., Zs. Kristallogr., 121, 6, 401 (1965) [гл. 10, 14].
43. Brout R., Phase transitions, Benjamin, New York, 1965 [гл. 17]. (Имеется перевод: Р. Браут, Фазовые переходы, «Мир», 1967.)
44. Buerger M. J., Vector space, Wiley, New York, 1959 [гл. 6]. (Имеется перевод: М. Бюргер, Структура кристаллов и векторное пространство, ИЛ, 1961.)
45. Bunyan P., Proc. Phys. Soc., 82, 1051 (1963) [гл. 4].
46. Buseck P. R., Iijima S., Amer. Miner., 59, 1 (1974) [гл. 13].
47. Cairns J. A., Nelson R. S., Phys. Lett., 27A, 15 (1968) [гл. 14].
48. Castaing R., Guinier A., Compt. Rend., 232, 1948 (1951) [гл. 14].
49. Castaing R., в книге Electron microscopy 1966, 6th Int. Conf. on Electron microscopy, Kyoto, Vol. 1, Maruzen Co., Tokyo, 1966, p. 63 [гл. 12].
50. Chadderton L. T., Journ. Appl. Cryst., 3, 429 (1970) [гл. 14].
51. Chadderton L. T., в книге Channeling: theory, observation and application, ed. D. V. Morgan, Wiley, London, 1973, p. 287 [гл. 14].
52. Cherns D., Phil. Mag., 30, 549 (1974) [гл. 15].
53. Chipman D. R., Walker C. B., Phys. Rev., B5, 3823 (1972) [гл. 17].
54. Clapp P. C., Moss S. C., Phys. Rev., 171, 754 (1968) [гл. 17].
55. Clarke G. L., Duane W., Proc. Nat. Acad. Sci., 8, 90 (1922) [гл. 14].
56. Coates D. G., Phil. Mag., 16, 1179 (1967) [гл. 14].
57. Cockayne D. J. H. et al., Rev. Sci. Inst., 38, 1093 (1967) [гл. 9, 18].
58. Cockayne D. J. H. et al., Phil. Mag., 20, 1265 (1969) [гл. 18].
59. Cockayne D. J. H., Parsons J. R., Hoelke C. W., Phil. Mag., 24, 139 (1971) [гл. 13].
60. Cohen J. B., Recent developments concerning the order-disorder transformation, 1968, Seminar on phase transformations, Detroit, Mich., 1968 [гл. 17].
61. Colella R., Acta Cryst., A28, 11 (1972) [гл. 8, 10].
62. Colella R., Menadue J. F., Acta Cryst., A28, 16 (1972) [гл. 8, 15].
63. Colella R., Acta Cryst., A30, 413 (1974) [гл. 15].
64. Cooper M. J., Rouse K. D., Acta Cryst., A26, 213 (1970) [гл. 16].
65. Cowley J. M., Rees A. L. G., Nature, 158, 550 (1946) [гл. 9].
66. Cowley J. M., Rees A. L. G., Proc. Phys. Soc., 59, 283 (1947) [гл. 9].
67. Cowley J. M., Phys. Rev., 77, 669 (1950) [гл. 17].
68. Cowley J. M., Journ. Appl. Phys., 21, 24 (1950) [гл. 17].
69. Cowley J. M., Rees A. L. G., Spink J. A., Proc. Phys. Soc., 64, 609 (1951) [гл. 16].
70. Cowley J. M., Journ. Electrochem. Soc., 101, 277 (1954) [гл. 18].
71. Cowley J. M., Moodie A. F., Acta Cryst., 10, 609 (1957) [гл. 8, 11].
72. Cowley J. M., Moodie A. F., Proc. Phys. Soc., B70, 486 (1957) [гл. 1].
73. Cowley J. M., Moodie A. F., Proc. Phys. Soc., B70, 497 (1957) [гл. 1].
74. Cowley J. M., Moodie A. F., Proc. Phys. Soc., B70, 505 (1957) [гл. 1].
75. Cowley J. M., Goodman P., Rees A. L. G., Acta Cryst., 10, 19 (1957) [гл. 9].
76. Cowley J. M., Moodie A. F., Proc. Phys. Soc., 71, 533 (1958) [гл. 11].
77. Cowley J. M., Acta Cryst., 12, 367 (1959) [гл. 13].
78. Cowley J. M., Moodie A. F., Acta Cryst., 12, 423 (1959) [гл. 13].

79. Cowley J. M., Moodie A. F., Acta Cryst., 12, 360 (1959) [гл. 15].
80. Cowley J. M., Phys. Rev., 120, 1648 (1960) [гл. 17].
81. Cowley J. M., Moodie A. F., Proc. Phys. Soc., 76, 378 (1960) [гл. 1].
82. Cowley J. M. et al., Acta Cryst., 14, 87 (1961) [гл. 15].
83. Cowley J. M., Moodie A. F., Journ. Phys. Soc. Japan, 17, B-II, 86 (1962) [гл. 11].
84. Cowley J. M., Acta Cryst., 17, 33 (1964) [гл. 14].
85. Cowley J. M., Phys. Rev., 138, A1384 (1965) [гл. 17].
86. Cowley J. M., Proc. Int. Conf. on Electron diffraction and the nature of defects in crystals, Melbourne, Australian Acad. Sci., Paper J-5, 1965 [гл. 12, 17].
87. Cowley J. M., Crystal structure determination by electron diffraction, в книге Progress in materials science, Vol. 13, No. 6, Pergamon Press, Oxford, 1967 [гл. 6].
88. Cowley J. M., Phys. Lett., 26A, 623 (1968) [гл. 14].
89. Cowley J. M., Acta Cryst., A24, 557 (1968) [гл. 17].
90. Cowley J. M., Murray R. J., Acta Cryst., A24, 329 (1968) [гл. 12, 17].
91. Cowley J. M., Pogany A. P., Acta Cryst., A24, 109 (1968) [гл. 12, 13, 17].
92. Cowley J. M., Strojnik A., в книге Electron microscopy, 1968, Proc. 4th European Regional Conf. on Electron microscopy, Rome, Vol. 1, 1968, p. 71 [гл. 13].
93. Cowley J. M., Acta Cryst., A25, 129 (1969) [гл. 9, 15].
94. Cowley J. M., Appl. Phys. Lett., 15, 58 (1969) [гл. 13].
95. Cowley J. M., Zs. Angew. Phys., 27, 149 (1969) [гл. 16].
96. Cowley J. M., Appl. Phys. Lett., 15, 58 (1969) [гл. 18].
97. Cowley J. M., Journ. Appl. Cryst., 3, 49 (1970) [гл. 13, 18].
98. Cowley J. M., в книге Advances in high-temperature chemistry, Vol. 3, Academic Press, New York, 1971 [гл. 17].
99. Cowley J. M., Kuwabara S., Phys. Lett., 34A, 135 (1971) [гл. 12].
100. Cowley J. M., Iijima S., Zs. Naturforsch., 27A, 445 (1972) [гл. 13].
101. Cowley J. M., Wilkins S. W., в книге Interatomic potentials and simulation of lattice defects, eds. P. C. Gehlen, J. R. Beeler R. I. Jaffee, Plenum Press, New York, 1972, p. 265 [гл. 17].
102. Cowley J. M., Acta Cryst., A29, 529 (1973) [гл. 13].
103. Cowley J. M., Acta Cryst., A29, 537 (1973) [гл. 17].
104. Cowley J. M., в книге Principles and techniques of electron microscopy, ed. M. A. Hayat, в печати [гл. 13].
105. Crewe A. V., Wall J., Optik, 30, 461 (1970) [гл. 13].
106. Cundy S. L., Metherell A. J. F., Whelan M. J., в книге Electron Microscopy 1966, 6th Int. Conf. on Electron Microscopy, Kyoto, Vol. 1, Maruzen Co., Tokyo, 1966, p. 87 [гл. 12].
107. Cundy S. L., Howie A., Valdre U., Phil. Mag., 20, 147 (1969) [гл. 12].
108. Darwin C. G., Phil. Mag., 27, 315, 675 (1914) [гл. 1, 8, 10, 16].
109. Datz S. et al., Ann. Rev. Nucl. Sci., 17, 129 (1967).
110. Dawson B., Proc. Roy. Soc., A298, 255, 379 (1967) [гл. 15].
111. Dawson B. et al., Acta Cryst., A30, 297 (1974) [гл. 4].
112. De Marco J. J., Suortti P., Phys. Rev., B4, 1028 (1971) [гл. 12].
113. De Rosier D. J., Klug A., Nature, 217, 130 (1968) [гл. 13].
114. Ditchburn R. W., Light, Vol. 1, Blackie & Sons, London, 1963 [гл. 1].
115. Doyle P. A., Turner P. S., Acta Cryst., A24, 390 (1968) [гл. 4].
116. Doyle P. A., Ph. D. Thesis, University of Melbourne, 1969 [гл. 4].
117. Doyle P. A., Acta Cryst., A25, 569 (1969) [гл. 12, 14].
118. Doyle P. A., Acta Cryst., A26, 133 (1970) [гл. 12].
119. Doyle P. A., Acta Cryst., A27, 109 (1971) [гл. 12, 14].
120. Diffieux P. M., L'integral de Fourier et ses applications à l'optique, Privately printed, Besançon, 1946 [гл. 1, 3].
121. Duncumb P., Phil. Mag., 7, 2101 (1962) [гл. 9].

122. Dupuy G., Beauvillain J., в книге Microscopie electronique, Vol. II, 1970, p. 207 [гл. 14].
123. Eisenhandler C. B., Siegel B. M., Journ. Appl. Phys., 37, 1613 (1965) [гл. 13].
124. Erdelyi A., Tables of integral transforms, Vol. 1, Bateman Mathematical Project, McGraw-Hill, New York, 1954 [гл. 2].
125. Erickson H. P., Klug A., Phil. Trans. Roy. Soc., B261, 105 (1971) [гл. 13].
126. Ewald P. P., Ann. Physik, 49, 1, 117 (1916) [гл. 1, 8].
127. Ewald P. P., Ann. Physik, 54, 519 (1917) [гл. 8].
128. Ewald P. P., Heno Y., Acta Cryst., A24, 5 (1968) [гл. 10].
129. Ewald P. P., Heno Y., Acta Cryst., A24, 16 (1968) [гл. 14].
130. Fejes P. L., M. Sc. Thesis, University of Melbourne, 1970 [гл. 15].
131. Fejes P., Ph. D. Thesis, Arizona State University, 1973 [гл. 11, 13].
132. Fejes P. L., Iijima S., Cowley J. M., Acta Cryst., A29, 710 (1973) [гл. 10, 15].
133. Fellgett P. B., Linfoot E. H., Phil. Trans. Roy. Soc., A247, 369 (1955) [гл. 3].
134. Ferrell R. A., Phys. Rev., 101, 554 (1956) [гл. 12].
135. Fisher P. M. J., Proc. Int. Conf. on Electron diffraction and the nature of defects in crystals, Australian Acad. of Science, Melbourne, paper IH-4, 1965 [гл. 12].
136. Fisher P. M. J., M. Sc. Thesis, University of Melbourne, 1965 [гл. 17].
137. Fisher P. M. J., Jap. Journ. Appl. Phys., 7, 191 (1968) [гл. 10].
138. Fisher P. M. J., Ph. D. Thesis, University of Melbourne, 1969 [гл. 15].
139. Fisher P. M. J., частное сообщение, 1972 [гл. 15, 17].
140. Fisher P. M. J., частное сообщение, 1971 [гл. 10].
141. Fisher P. M. et al., Microsc. Electr., 1, 107 (1970) [гл. 15].
142. Finn P. A., Phys. Rev., 104, 350 (1956) [гл. 12, 17].
143. Flocken J. W., Hardy J. R., Phys. Rev., B1, 2447 (1970) [гл. 12].
144. Fues E., Zs. Phys., 125, 531 (1949) [гл. 14].
145. Fujimoto F., Journ. Phys. Soc. Japan, 14, 1558 (1959) [гл. 8, 10, 11].
146. Fujimoto F., Kainuma Y., Journ. Phys. Soc. Japan, 18, 1792 (1963) [гл. 12, 14].
147. Fujimoto F., Howie A., Phil. Mag., 13, 1131 (1966) [гл. 12].
148. Fujimoto F., Komaki K., Journ. Phys. Soc. Japan, 25, 1679 (1968) [гл. 12].
149. Fujiwara K., Journ. Phys. Soc. Japan, 14, 1513 (1959) [гл. 8, 10, 11].
150. Fujiwara K., Journ. Phys. Soc. Japan, 16, 2226 (1961) [гл. 8].
151. Fukuhara A., Journ. Phys. Soc. Japan, 21, 2645 (1966) [гл. 10].
152. Gehlen P. C., Cohen J. B., Phys. Rev., 139, A844 (1965) [гл. 17].
153. Gjønnnes J. K., Acta Cryst., 15, 703 (1962) [гл. 8, 16].
154. Gjønnnes J. K., Journ. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. BII, 137 (1962) [гл. 17].
155. Gjønnnes J. K., Acta Cryst., 17, 1075 (1964) [гл. 4].
156. Gjønnnes J. K., Proc. Int. Conf. on Electron diffraction and the nature of defects in crystals, Melbourne, Australian Acad. of Science, paper IH-2, 1965 [гл. 12].
157. Gjønnnes J. K., Moodie A. F., Acta Cryst., 19, 65 (1965) [гл. 13, 15].
158. Gjønnnes J. K., Acta Cryst., 20, 240 (1966) [гл. 10, 12, 14].
159. Gjønnnes J. K., Watanabe D., Acta Cryst., 21, 297 (1966) [гл. 12].
160. Gjønnnes J. K., Høier R., Acta Cryst., A27, 166 (1971) [гл. 12].
161. Glauber R., Schomaker V., Phys. Rev., 89, 667 (1953) [гл. 4].
162. Goldberger M. L., Seitz F., Phys. Rev., 71, 294 (1947) [гл. 8].
163. Goodman P., Lehtmpfuhl G., Zs. Naturforsch., 19a, 818 (1964) [гл. 9].
164. Goodman P., Moodie A. F., в книге Proc. Int. Conf. on Electron diffraction and the nature of defects in crystals, Melbourne, Australian Acad. of Science, 1965 [гл. 11].
165. Goodman P., Lehtmpfuhl G., Acta Cryst., 22, 14 (1967) [гл. 15].

166. Goodman P., Acta Cryst., A24, 400 (1968) [гл. 15].  
 167. Goodman P., Lehmpfuhl G., Acta Cryst., A24, 339 (1968) [гл. 15].  
 168. Goodman P., Acta Cryst., A27, 140 (1971) [гл. 15].  
 169. Goodman P., Moodie A. F., Acta Cryst., A30, 280 (1974) [гл. 8, 11, 15].  
 170. Gragg J. E., Ph. D. Thesis, Northwestern University, 1970 [гл. 17].  
 171. Grinton G. R., Cowley J. M., Optik, 34, 221 (1971) [гл. 11, 13].  
 172. Guinier A., X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, W. H. Freeman and Co., San Francisco — London, 1963 [гл. 5, 18].  
 173. Hall C. R., Phil. Mag., 12, 815 (1965) [гл. 12].  
 174. Hall C. R., Hirsch P. B., Proc. Roy. Soc., A286, 158 (1965) [гл. 12].  
 175. Hall C. R., Hirsch P. B., Booker G. R., Phil. Mag., 14, 979 (1966) [гл. 12].  
 176. Hall C. R., Hirsch P. B., Phil. Mag., 18, 115 (1968) [гл. 9].  
 177. Hart M., Milne A. D., Acta Cryst., A26, 223 (1970) [гл. 15].  
 178. Hashimoto H., Howie A., Whelan M. J., Phil. Mag., 5, 967 (1960) [гл. 18].  
 179. Hashimoto H., Proc. Roy. Soc., A269, 80 (1962) [гл. 18].  
 180. Hashimoto H., Mannami M., Naiki T., Phil. Trans. Roy. Soc., 253, 459, 490 (1961) [гл. 13].  
 181. Hashimoto H., Kumao A., Hino K., Jap. Journ. Appl. Phys., 10, 1115 (1973) [гл. 13].  
 182. Hashimoto S., Ogawa S., Journ. Phys. Soc. Japan, 29, 710 (1970) [гл. 17].  
 183. Haubold H. G., Proc. Int. Discussion meeting on studies of lattice distortion and local atomic arrangements by X-ray, neutron and electron diffraction, Jülich, April—May, 1974 [гл. 12].  
 184. Hauptman H. A., Crystal structure determination: the role of the cosine invariants, Plenum Press, New York, 1972 [гл. 6].  
 185. Head A. K., Austral. Journ. Phys., 20, 557 (1967) [гл. 15, 18].  
 186. Head A. K., et al., Computed electron micrographs and defect identification, North-Holland, Amsterdam, 1973 [гл. 18].  
 187. Heidenreich R. D., Phys. Rev., 62, 291 (1942) [гл. 9].  
 188. Heidenreich R. D., Journ. Appl. Phys., 33, 2321 (1962) [гл. 12].  
 189. Heidenreich R. D., Fundamentals of transmission electron microscopy, Interscience Publishers, New York, 1964 [гл. 8, 13].  
 190. Heidenreich R. D., Hamming R. W., Bell System Tech. Journ., 44, 207 (1965) [гл. 13].  
 191. Helmholtz H. V., Crelles Journ., 100, 213 (1886) [гл. 1].  
 192. Heno Y., Ewald P. P., Acta Cryst., A24, 16 (1968) [гл. 10].  
 193. Heindricks S., Teller E., Journ. Chem. Phys., 10, 147 (1942) [гл. 18].  
 194. Hirsch P. B., Acta Cryst., 5, 176 (1952) [гл. 14].  
 195. Hirsch P. B. et al., Electron microscopy of thin crystals, Butterworth and Co., London, 1965 [гл. 8, 13, 15, 18]. (Имеется перевод: П. Хурш и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов, «Мир», 1968.)  
 196. Hoerni J., Helv. Phys. Acta, 23, 587 (1950) [гл. 9].  
 197. Hoerni J. A., Ibers J. A., Phys. Rev., 91, 1182 (1953) [гл. 4].  
 198. Hoerni J. A., Phys. Rev., 102, 1534 (1956) [гл. 4].  
 199. Høier R., Acta Cryst., A25, 516 (1969) [гл. 14].  
 200. Høier R., Acta Cryst., A29, 663 (1973) [гл. 12].  
 201. Holmes R. J., Pollard I. E., Ryan C. J., Journ. Appl. Cryst., 3, 200 (1970) [гл. 15].  
 202. Holmes R. J., Spargo A. E. S., в печати (1974) [гл. 15].  
 203. Honjo G., Journ. Phys. Soc. Japan, 2, 133 (1947) [гл. 9].  
 204. Honjo G., Mihama K., Journ. Phys. Soc. Japan, 9, 184 (1954) [гл. 9].  
 205. Hopkins H. H., Wave theory of aberrations, Oxford University Press, 1950 [гл. 3].  
 206. Hopkins H. H., Proc. Roy. Soc., A217, 408 (1953) [гл. 3].  
 207. Hoppe W., Zs. Krist., 107, 406 (1956) [гл. 12].

208. Hoppe W., Advances in structural research by diffraction methods, ed. Brill, Interscience Publ., 1964, p. 90 [гл. 12].  
 209. Horstmann M., Meyer G., Acta Cryst., 15, 271 (1962) [гл. 16].  
 210. Horstmann M., Meyer G., Zs. Phys., 182, 380 (1965) [гл. 16].  
 211. Hosemann R., Bagghi R. N., Direct analysis of diffraction by matter, North-Holland, Amsterdam, 1962 [гл. 5].  
 212. Hove L. van, Phys. Rev., 95, 249 (1954) [гл. 12].  
 213. Howie A., Whelan M. J., Proc. Roy. Soc., A263, 217 (1961) [гл. 8, 10, 18].  
 214. Howie A., Proc. Roy. Soc., A271, 268 (1963) [гл. 12].  
 215. Howie A., Phil. Mag., 14, 223 (1966) [гл. 14].  
 216. Howie A., Basinski Z. S., Phil. Mag., 17, 1039 (1968) [гл. 10].  
 217. Huang K., Proc. Roy. Soc., A190, 102 (1947) [гл. 12, 17].  
 218. Humble P., в книге Modern diffraction and imaging techniques in materials science, eds. S. Amelinckx et al., North-Holland, Amsterdam, 1970, p. 99 [гл. 18].  
 219. Humphreys C. J., Hirsch P. B., Phil. Mag., 18, 115 (1968) [гл. 12].  
 220. Humphreys C. J., Whelan M. J., Phil. Mag., 20, 165 (1969) [гл. 12].  
 221. Humphreys C. J., Fisher R. M., Acta Cryst., A27, 42 (1971) [гл. 8].  
 222. Humphreys C. J. et al., Phil. Mag., 23, 87 (1971) [гл. 13].  
 223. Humphreys C. J. et al., в книге Scanning electron microscopy 1972, I. I. T. Research Institute, Chicago, 1972 [гл. 14].  
 224. Humphreys C. J., Sandstrom R., Spencer J. P., в книге Scanning electron microscopy 1973, I. I. T. Research Institute, Chicago, 1973 [гл. 14].  
 225. Iijima S., Journ. Appl. Phys., 42, 5891 (1971) [гл. 13].  
 226. Iijima S., Acta Cryst., A29, 18 (1973) [гл. 13].  
 227. Iijima S., Cowley J. M., Donnay G., TMRM 20, 216 (1973) [гл. 13].  
 228. Iijima S., Allpress J. G., Acta Cryst., A30, 22 (1974) [гл. 13].  
 229. Iijima S., Allpress J. G., Acta Cryst., A30, 29 (1974) [гл. 13].  
 230. Имамюв П. М., Пинскер З. Г., Кристаллография, 10, 199 (1965) [гл. 16].  
 231. Ishida K., Journ. Phys. Soc. Japan, 28, 450 (1970) [гл. 12].  
 232. James R. W., The optical principles of the diffraction of X-rays, G. Bell and Sons, London, 1948 [гл. 8, 12, 14]. (Имеется перевод: Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, 1950.)  
 233. Jennison R. C., Fourier transforms and convolutions for the experimentalist, Pergamon Press, Oxford, 1961 [гл. 2].  
 234. Johnson A. W. S., Acta Cryst., A24, 534 (1968) [гл. 10].  
 235. Johnson A. W. S., Acta Cryst., A28, 89 (1972) [гл. 15].  
 236. Jouffrey V., Taupin D., Phil. Mag., 15, 507 (1967) [гл. 10].  
 237. Kainuma Y., Journ. Phys. Soc. Japan, 8, 685 (1953) [гл. 14].  
 238. Kainuma Y., Kogiso M., Acta Cryst., A24, 81 (1968) [гл. 12, 14].  
 239. Kakinoki J., Komura Y., Journ. Inst. Poly Tech., Osaka City Uni., 2, 1 (1951) [гл. 18].  
 240. Kakinoki J., Komura Y., Journ. Inst. Poly Tech., Osaka City Uni., 3B, 1, 35 (1952) [гл. 18].  
 241. Kakinoki J., Komura Y., Journ. Phys. Soc. Japan, 7, 30 (1952) [гл. 18].  
 242. Kambe K., Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 13, 25 (1957) [гл. 14].  
 243. Kambe K., Molire K., в книге Advances in structure research by diffraction methods, eds. R. Brill, R. Mason, Vol. 3, 1970, p. 53 [гл. 8].  
 244. Kambe K., Lehmpfuhl G., Fujimoto F., Zs. Naturforsch., 29a, 1034 (1974) [гл. 13, 14].  
 245. Kamiya Y., Uyeda R., Journ. Phys. Soc. Japan, 16, 1361 (1961) [гл. 13].  
 246. Kanzaki H., Journ. Phys. Chem. Sol., 2, 107 (1957) [гл. 12].  
 247. Kato N., Journ. Phys. Soc. Japan, 7, 397, 406 (1952) [гл. 9].  
 248. Kato N., Journ. Phys. Soc. Japan, 10, 46 (1955) [гл. 14].  
 249. Kato N., Lang A. R., Acta Cryst., 12, 787 (1959) [гл. 9, 15, 18].  
 250. Kato N., Zs. Naturforsch., 15a, 369 (1960) [гл. 18].



251. Kato N., Acta Cryst., **14**, 526, 627 (1961) [гл. 9, 18].  
 252. Kato N., Acta Cryst., **A25**, 119 (1969) [гл. 9, 15].  
 253. Kato N., Zs. Naturforsch., **28a**, 604 (1973) [гл. 18].  
 254. Kikuchi S., Proc. Jap. Acad. Sci., **4**, 271, 275, 354, 475 (1928) [гл. 14].  
 255. Kikuta S., Matsushita T., Kohra K., Phys. Lett., **33A**, 151 (1970) [гл. 15].  
 256. Kikuta S., Phys. Stat. Sol. (b), **45**, 333 (1971) [гл. 15].  
 257. Kinder E., Naturwiss., **31**, 149 (1943) [гл. 9].  
 258. Knowles J. W., Acta Cryst., **9**, 61 (1956) [гл. 9].  
 259. Kogiso M., Kainuma Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **25**, 498 (1968) [гл. 16].  
 260. Kohra K., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 690 (1954) [гл. 14, 15].  
 261. Kohra K., Kikuta S., Acta Cryst., **A24**, 200 (1968) [гл. 15].  
 262. Kossel W., Loeck V., Voges H., Zs. Phys., **94**, 139 (1934) [гл. 14].  
 263. Kossel W., Mollenstedt G., Ann. Phys., **36**, 113 (1939) [гл. 9, 14].  
 264. Kreutle M., Meyer-Ehmsen G., Phys. Stat. Sol., **35**, K17 (1969) [гл. 15].  
 265. Кривоглаз М. А., Рябошанка К. П., Физ. мет. и металловед., **15**, 18 (1963) [гл. 18].  
 266. Кривоглаз М. А., Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами, «Наука», 1967 [гл. 12].  
 267. Kutt H. et al., Rad. Effects, **12**, 52 (1972) [гл. 14].  
 268. Kuriyama M., Acta Cryst., **A26**, 56, 667 (1970) [гл. 8].  
 269. Kuriyama M., Acta Cryst., **A28**, 588 (1972) [гл. 8].  
 270. Kuriyama M., Zs. Naturforsch., **28a**, 622 (1973) [гл. 18].  
 271. Kuwabara S., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1205 (1959) [гл. 6].  
 272. Kuwabara S., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 2226 (1961) [гл. 16].  
 273. Kuwabara S., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1414 (1962) [гл. 12].  
 274. Kuwabara S., Journ. Phys. Soc. Japan, **22**, 1245 (1967) [гл. 16].  
 275. Kuwabara S., Cowley J. M., Journ. Phys. Soc. Japan, **34**, 1575 (1973) [гл. 12].  
 276. Lally J. S. et al., Phil. Mag., **25**, 321 (1972) [гл. 15].  
 277. Lang A., Journ. Appl. Phys., **29**, 597 (1958) [гл. 18].  
 278. Lang A., Acta Cryst., **12**, 249 (1959) [гл. 9, 15, 18].  
 279. Lang A., в книге Modern diffraction and imaging techniques in materials science, eds. S. Amelinckx et al., North-Holland, Amsterdam, 1970 [гл. 15].  
 280. Langmore J. P., Wall J., Isaacson M. S., Optik, **38**, 335 (1973) [гл. 13].  
 281. Laue M. von, Ergeb. Exakt. Natur., **10**, 133 (1931) [гл. 1, 8].  
 282. Laue M. von, Ann. Phys. Lpz., **23**, 705 (1935) [гл. 1, 14].  
 283. Laue M. von, Acta Cryst., **5**, 619 (1952) [гл. 9].  
 284. Laval J., Rev. Mod. Phys., **30**, 222 (1958) [гл. 12].  
 285. Lehmpfuhl G., Reissland A., Zs. Naturforsch., **23a**, 544 (1968) [гл. 9, 15].  
 286. Lervig P., Lindhard J., Nielsen V., Nucl. Phys., **A96**, 481 (1967) [гл. 14].  
 287. Lighthill M. J., Fourier analysis and generalized functions, Cambridge University Press, Cambridge, U. K., 1960 [гл. 2].  
 288. Lindhard J., Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., **34**, 1, (1965) [гл. 14].  
 289. Linfoot E. H., Recent advances in optics, Oxford University press, 1955 [гл. 3].  
 290. Lipson H., Taylor C. A., Fourier transforms and X-ray diffraction, G. Bell and Sons, London, 1958 [гл. 3].  
 291. Lipson H. Cochran W., The determination of crystal structures, 3rd revised edition, G. Bell and Sons, London, 1966 [гл. 6]. (Имеется перевод: Г. Липсон, В. Кокрен, Определение структуры кристаллов, ИЛ, 1956.)  
 292. Lipson S. G., Lipson H., Optical Physics, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1969 [гл. 1].  
 293. Lonsdale K., Phil. Trans. Roy. Soc., **A240**, 219 (1947) [гл. 14].  
 294. Lynch D., Acta Cryst., **A27**, 399 (1971) [гл. 11, 15].  
 295. Lynch D. F., O'Keefe M., Acta Cryst., **A28**, 536 (1973) [гл. 13].  
 296. MacGillavry C. H., Physica, **7**, 329 (1940) [гл. 9].

297. Mackay K. J. H., Proc. IV Congr. X-ray optics and microanalysis, Hermann, Paris, 1966, p. 544 [гл. 14].  
 298. Mazel A., Ayroles R., Journ. de microsc., **7**, 973 (1968) [гл. 15].  
 299. McMahon A. G., M. Sc., Thesis, University of Melbourne, 1969 [гл. 15].  
 300. Menadue J. F., Acta Cryst., **A28**, 1 (1972) [гл. 8].  
 301. Menter J. W. Proc. Roy. Soc., **A236**, 119 (1956) [гл. 13].  
 302. Meyer G., Phys. Lett., **20**, 240 (1966) [гл. 15].  
 303. Miyake S., Uyeda R., Acta Cryst., **3**, 314 (1950) [гл. 15].  
 304. Miyake S., Uyeda R., Acta Cryst., **8**, 335 (1955) [гл. 14, 15].  
 305. Miyake S., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1347 (1959) [гл. 8].  
 306. Miyake S. et al., Jap. Journ. Appl. Phys., **3**, 276 (1964) [гл. 13].  
 307. Miyake S. K., Hayakawa K., Miida R., Acta Cryst., **A24**, 182 (1968) [гл. 9].  
 308. Moliere K., Wagenfeld H., Zs. Krist., **110**, 3 (1958) [гл. 9].  
 309. Moodie A. F., Warble C. E., Phil. Mag., **16**, 891 (1967) [гл. 13].  
 310. Moodie A. F., Dynamical n-beam theory of electron diffraction, в книге Encyclopaedia dictionary of physics, Suppl. 4, ed. A. Thewlis, 1972 [гл. 3, 11].  
 311. Moon A. R., Zs. Naturforsch., **27b**, 390 (1972) [гл. 10].  
 312. Morse P. M., Phys. Rev., **35**, 1310 (1930) [гл. 8].  
 313. Moser B., Keating D. T., Moss S. C., Phys. Rev., **175**, 868 (1968) [гл. 17].  
 314. Moss S. C., Journ. Appl. Phys., **35**, 3547 (1964) [гл. 17].  
 315. Moss S. C., Local atomic arrangements studied by X-ray diffraction, eds. J. B. Cohen, J. B. Hilliard, Gordon and Breach, New York, 1965 [гл. 17].  
 316. Nagata F., Fukuhara A., Jap. Journ. Appl. Phys., **6**, 1233 (1967) [гл. 15].  
 317. Nakayama K., Kikuta S., Kohra K., Phys. Lett., **37A**, 29 (1971) [гл. 15].  
 318. Niehrs H., Zs. Phys., **156**, 446 (1959) [гл. 8].  
 319. Niehrs H., Zs. Naturforsch., **149**, 504 (1959) [гл. 8].  
 320. Niehrs H., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-II, 104 (1962) [гл. 13].  
 321. O'Connor D. A., Proc. Phys. Soc., **91**, 917 (1967) [гл. 12].  
 322. Ogawa S., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-II, 253 (1962) [гл. 17].  
 323. Ohtsuki Y. H., Yanagawa S., Phys. Lett., **14**, 186 (1965) [гл. 8].  
 324. Ohtsuki Y. H., Yanagawa S., Journ. Phys. Soc. Japan, **21**, 326 (1966) [гл. 8].  
 325. Ohtsuki Y. H., Phys. Lett., **A24**, 691 (1967) [гл. 12].  
 326. Okabe T., Hasebe K., Mannami M., Journ. Phys. Soc. Japan, **27**, 1245 (1969) [гл. 12].  
 327. Okamoto K., Ichinokawa T., Ohtsuki Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **30**, 1690 (1971) [гл. 14].  
 328. O'Keefe M., Acta Cryst., **A29**, 389 (1973) [гл. 13].  
 329. Parsons J. R., Hoelke C. W., Journ. Appl. Phys., **40**, 866 (1969) [гл. 13].  
 330. Parsons J. R., Hoelke C. W., Phil. Mag., **22**, 1071 (1970) [гл. 13].  
 331. Paskin A., Acta Cryst., **11**, 165 (1958) [гл. 12].  
 332. Paskin A., Acta Cryst., **12**, 290 (1959) [гл. 12].  
 333. Pfister H., Ann. Phys., **11**, 239 (1953) [гл. 14].  
 334. Phillips V. A., Hugo J. A., Appl. Phys. Lett., **13**, 67 (1968) [гл. 13].  
 335. Phillips V. A., Hugo J. A., Acta Met., **18**, 123 (1970) [гл. 13].  
 336. Pines D., в книге Solid state physics, Academic Press, New York, 1955 [гл. 12].  
 337. Pines D., Rev. Mod. Phys., **28**, 184 (1956) [гл. 12].  
 338. Pines D., Elementary excitations in solids, Benjamin, New York, 1964 [гл. 12]. (Имеется перевод: Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, «Мир», 1965.)  
 339. Пинскер Э. Г., Дифракция электронов, Изд-во АН СССР, М. —Л., 1949 [гл. 6, 8].  
 340. Pogany A. P., Ph. D. Thesis, University of Melbourne, 1968 [гл. 12].  
 341. Pogany A. P., Turner P. S., Acta Cryst., **A24**, 103 (1968) [гл. 1].

342. *Pollard I. E.*, Ph. D. Thesis, University of Melbourne, 1970 [гл. 15].  
 343. *Pollard I. E.*, частное сообщение, 1972 [гл. 15].  
 344. *Raether H. A.*, Springer tracts on modern physics, **38**, 85 (1965) [гл. 12].  
 345. *Rayleigh, Lord*, Phil. Mag., **11**, 196 (1881) [гл. 1].  
 346. *Rees A. L. G., Spink J. A.*, Acta Cryst., **3**, 316 (1950) [гл. 6].  
 347. *Ritchie R. H.*, Phys. Rev., **106**, 874 (1957) [гл. 12].  
 348. *Sato H., Toth R. S.*, в книге Alloying behaviour and effects in concentrated solid solutions, ed. T. B. Massalski, Gordon and Breach, New York, 1963 [гл. 17].  
 349. *Scherzer O.*, Journ. Appl. Phys., **20**, 20 (1949) [гл. 13].  
 350. *Schomaker V., Glauber R.*, Nature, **170**, 290 (1952) [гл. 4].  
 351. *Schwarzenberger D. R.*, Phil. Mag., **47**, 1242 (1959) [гл. 14].  
 352. *Seeman H.*, Phys. Zs., **20**, 169 (1919) [гл. 14].  
 353. *Seeman H.*, Naturwiss., **23**, 735 (1926) [гл. 14].  
 354. *Sellar J. R., Cowley J. M.*, в книге Scanning electron microscopy, 1973, ed. Om Johari, I. I. T. Research Institute, Chicago, 1973, p. 243 [гл. 13].  
 355. *Shinohara K.*, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, **21**, 21 (1932) [гл. 14].  
 356. *Shirley C. G.*, M. Sc. Thesis, University of Melbourne, 1970 [гл. 17].  
 357. *Shirley C. G., Wilkins S.*, Phys. Rev., **B6**, 1252 (1972) [гл. 17].  
 358. *Shull C.*, Phys. Rev. Lett., **21**, 1585 (1968) [гл. 9].  
 359. *Smith D. J., Cowley J. M.*, Journ. Appl. Cryst., **4**, 482 (1971) [гл. 14].  
 360. *Sneddon I. N.*, Fourier transforms, Appendix C., McGraw-Hill, New York, 1951 [гл. 2]. (Имеется перевод: И. Снеддон, Преобразования Фурье, ИЛ, 1955.)  
 361. *Spence J. C. H., Spargo A. E. C.*, Phys. Lett., **33A**, 116 (1970) [гл. 12].  
 362. *Steeds J. W.*, Phys. Stat. Sol., **38**, 203 (1970) [гл. 15].  
 363. *Stone J. M.*, Radiation and optics, McGraw-Hill, New York, 1963 [гл. 1].  
 364. *Sturkey L.*, Acta Cryst., **10**, 858 (1957) [гл. 8].  
 365. *Sturkey L.*, Proc. Phys. Soc., **80**, 321 (1962) [гл. 8, 10].  
 366. *Tachiki M., Teramoto K.*, Journ. Phys. Chem. Sol., **27**, 335 (1966) [гл. 17].  
 367. *Takagi S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 278, 287 (1958) [гл. 12].  
 368. *Talbot F.*, Phil. Mag., **9**, 401 (1836) [гл. 1].  
 369. *Tanaka M., Honjo G.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 549 (1964) [гл. 15].  
 370. *Tanaka M., Lehmpfuhl G.*, Acta Cryst., **A28**, 5202 (1972) [гл. 15].  
 371. *Taylor C. A., Lipson H.*, Optical transforms, G. Bell and Sons, London, 1964 [гл. 3, 6].  
 372. *Tewordt L.*, Phys. Rev., **109**, 61 (1958) [гл. 12].  
 373. *Tixier R., Wache C.*, Journ. Appl. Cryst., **3**, 466 (1970) [гл. 14].  
 374. *Tournarie M.*, Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., **83**, 179 (1960) [гл. 8].  
 375. *Tournarie M.*, Compt. Rend., **252**, 2862 (1961) [гл. 8].  
 376. *Turner P. S., Cowley J. M.*, Acta Cryst., **A25**, 475 (1969) [гл. 16].  
 377. *Unwin P. N. T.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, **B261**, 95 (1971) [гл. 13].  
 378. *Uyeda N. et al.*, в книге Microscopie électronique, 1970, Proc. 7th Int. Conf. on Electron Microscopy, Grenoble, Vol. I, 1970, p. 23; Journ. Appl. Phys., **43**, 5181 (1972) [гл. 13].  
 379. *Uyeda R., Nonoyama M.*, Jap. Journ. Appl. Phys., **4**, 498 (1965) [гл. 9, 15].  
 380. *Uyeda R.*, Acta Cryst., **A24**, 175 (1968) [гл. 10, 15].  
 381. *Вайнштейн Б. К.*, Структурная электронография, Изд-во АН СССР, М., 1956 [гл. 6, 16].  
 382. *van Hove L.*, Phys. Rev., **93**, 268 (1954); **95**, 249, 1374 (1954) [гл. 5].  
 383. *Voges H.*, Ann. Phys., **27**, 694 (1936) [гл. 14].  
 384. *Wadsley A. D.*, Acta Cryst., **14**, 660 (1961) [гл. 13].  
 385. *Warren B. E., Averbach B. L.*, Journ. Appl. Phys., **21**, 595 (1950) [гл. 16].  
 386. *Warren B. E., Averbach B. L., Roberts B. W.*, Journ. Appl. Cryst., **22**, 1493 (1951) [гл. 17].  
 387. *Warren B. E., Averbach B. L.*, Journ. Appl. Phys., **23**, 497 (1952) [гл. 16].

388. *Warren B. E.*, X-ray diffraction, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1969 [гл. 5, 8, 12, 16, 18].  
 389. *Watanabe D., Fisher P. M. J.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **20**, 2170 (1965) [гл. 17].  
 390. *Watanabe D., Uyeda R., Kogiso M.*, Acta Cryst., **A24**, 249 (1968) [гл. 15].  
 391. *Watanabe D., Uyeda R., Fukuhara A.*, Acta Cryst., **A25**, 138 (1969) [гл. 15].  
 392. *Watanabe H.*, в книге Electron microscopy, 1966, 6th Int. Conf. on Electron microscopy, Kyoto, Vol. I, Maruzen Co, Tokyo, 1966, p. 63 [гл. 12].  
 393. *Weisel H.*, Ann. Phys. Lpz., **33**, 995 (1910) [гл. 1].  
 394. *Whelan M. J.*, Journ. Appl. Phys., **36**, 2099 (1965) [гл. 12].  
 395. *Wilson A. J. C.*, Proc. Roy. Soc., **A180**, 277 (1942) [гл. 18].  
 396. *Wilson A. J. C.*, Acta Cryst., **5**, 318 (1952) [гл. 18].  
 397. *Wolfke M.*, Ann. Phys. Lpz., **40**, 194 (1913) [гл. 1].  
 398. *Wu T., Ohmura T.*, Quantum theory of scattering, Prentice Hall, New York, 1962 [гл. 1, 4].  
 399. *Yoshioka H.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 618 (1957) [гл. 12].  
 400. *Young R. A., Gerdes R. J., Wilson A. J. C.*, Acta Cryst., **22**, 155 (1967) [гл. 16].  
 401. *Zachariasen W. H.*, Theory of X-ray diffractions in crystals, Wiley, New York, 1945 [гл. 8, 14].  
 402. *Zachariasen W. H.*, Acta Cryst., **A24**, 212, 324, 421, 425 (1968) [гл. 16].  
 403. *Zachariasen W. H.*, Acta Cryst., **A25**, 102 (1969) [гл. 16].

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авербах (Averbach B. L.) 362  
Андерсон (Andersson B.) 279  
Анстис (Anstis G. R.) 293, 305, 308  
Арсак (Arsac J.) 37
- Базинский (Basinski Z. S.) 232  
Баннан (Bannan P.) 91  
Багчи (Baggchi R. N.) 104  
Беккер (Becker P. J.) 357  
Белл (Bell W.) 346  
Берри (Berry M. V.) 311  
Бете (Bethe H. A.) 13, 175, 188, 365  
Блакман (Blackman M.) 364  
Бовийен (Beauvillain J.) 320, 325  
Бонзе (Bouze U.) 334  
Бори (Borle B.) 175, 261, 268, 381  
Бори (Borg M.) 62  
Боррман (Borrmann G.) 210, 313, 318, 408  
Букер (Booker G. R.) 331  
Бургер (Buerger M. J.) 141  
Бэкон (Bacon G. E.) 95, 261  
Бэттерман (Batterman B. W.) 175, 193, 213, 386
- Вагенфельд (Wagenfeld H.) 203  
Вайнштейн Б. К. 14, 146, 361  
Ван Хове (van Hove L.) 110, 256  
Ватанабе (Watanabe D.) 275, 346, 347, 386, 390  
Вейзель (Weisel H.) 31  
Вильсон (Wilson A. J. C.) 405  
Вольф (Wolf E.) 62  
Вольфке (Wolfke M.) 31
- Гельмгольд (Helmholtz H. V.) 26  
Герни (Hoerni J. A.) 91, 201  
Гинье (Guinier A.) 117  
Глаубер (Glauber R.) 91  
Голдбергер (Goldberger M. L.) 193  
Гопкинс (Hopkins H. H.) 62  
Гринтон (Grinton G. R.) 254, 295, 298  
Грэгг (Gragg J. E.) 381  
Гудман (Goodman P.) 87, 175, 201, 246, 339, 343—345, 347, 348
- Дарвин (Darwin C. G.) 13, 175, 192, 223, 354, 356  
Датц (Datz S.) 328  
Даусон (Dawson B.) 342  
Де Марко (De Marco J. J.) 281  
Джауффри (Jouffrey B.) 232  
Джеймс (James R. W.) 175, 313  
Джонсон (Johnson A. W. S.) 230, 350  
Дичбери (Ditchburn R. W.) 15  
Дойль (Doyle P. A.) 86, 89, 97, 275, 277, 283, 284, 322
- Дьюэйн (Duane W.) 313  
Дюпуа (Dupouy G.) 325  
Дюфье (Duffieux P. M.) 14, 62
- Захариасен (Zachariassen W. H.) 175, 315, 357  
Зеeman (Seeman H.) 323  
Зейтц (Seitz F.) 193
- Индзима (Iijima S.) 301, 306  
Имамов Р. М. 366  
Ишида (Ishida K.) 275
- Йённес (Gjønnes J. K.) 91, 190, 225, 275, 277, 279, 322, 349, 350, 384  
Йошнока (Yoshioka H.) 281
- Кайнума (Kainuma Y.) 275, 322  
Какинюки (Kakinoki J.) 393  
Камбе (Kambe K.) 175  
Канди (Cundy S. L.) 273, 285  
Канзакки (Kanzaki H.) 268  
Като (Kato N.) 201, 207, 209, 210, 315, 340, 393  
Каули (Cowley J. M.) 31, 135, 147, 202, 234, 235, 246, 275, 278, 286, 290, 294, 295, 298, 299, 306, 307, 309, 315, 325, 349, 366, 376, 377, 383—385, 387, 390  
Кикучи (Kikuchi S.) 319  
Кларк (Clarke G. L.) 313  
Клуг (Klug A.) 294  
Клэпп (Clapp P. C.) 383  
Кокейн (Cockayne D. J. H.) 201, 409  
Кокрен (Cochran W.) 139, 175  
Колелла (Colella R.) 349  
Комура (Komura Y.) 393  
Колпенс (Coppens P.) 357  
Кора (Kohra K.) 349  
Коссель (Kossel W.) 199, 313, 325  
Коул (Cole H.) 175, 193  
Коутс (Coates D. G.) 331  
Крейтле (Kreutle M.) 343  
Кривоглаз М. А. 268  
Крю (Crewe A. V.) 290  
Кувабара (Kuwabara S.) 274  
Купер (Cooper M. J.) 357  
Курияма (Kuriyama M.) 174, 393  
Кэрнс (Cairns J. A.) 332
- Лаваль (Laval J.) 261  
Лайтхилл (Lighthill M. J.) 37  
Ланг (Lang A.) 206, 207, 209, 210, 333, 334  
Лауэ (Laué M.) 13, 26, 175, 208, 314, 315  
Лемпфул (Lehmpfuhl G.) 201, 203, 343—345, 347  
Линфут (Linfoot E. H.) 62
- Линч (Lynch D. F.) 305, 345  
Липсон Г. (Lipson H.) 15, 67, 70, 139  
Липсон С. (Lipson S. G.) 15  
Лонсдейл (Lonsdale K.) 324, 326, 328
- Мазель (Mazel A.) 339  
Мак-Гиллари (MacGillavry C. H.) 200  
Маккей (MacKay K. J. H.) 327  
Мак-Магон (McMahon A. G.) 251, 343, 345  
Маунт (Mount K. E.) 311  
Мейер (Meyer G.) 348, 364  
Мейер-Эмзен (Meyer-Ehmsen G.) 285, 341, 343  
Ментер (Menter J. W.) 307  
Меррей (Murray R. J.) 275, 286, 384, 387  
Милн (Milne A. D.) 340  
Михама (Mihama K.) 204  
Мияке (Miyake S.) 190, 308, 349  
Молленштедт (Mollenstedt G.) 200, 325  
Мольер (Moliere K.) 175, 203  
Морс (Morse P. M.) 175  
Мосс (Moss S. C.) 376, 383, 390  
Муиди (Moodie A. F.) 31, 175, 234, 235, 243, 246, 293, 309, 349, 350
- Нелсон (Nelson R. S.) 332  
Ниерс (Niehrs R.) 308  
Ноулз (Knowles J. W.) 212
- Огава (Ogawa S.) 389  
Окабе (Okabe T.) 279  
Окамото (Okamoto K.) 322  
О'Киф (O'Keefe M.) 305  
Олпресс (Allpress J. G.) 293, 305, 308  
Отъе (Authier A.) 175, 334  
Оцуки (Ohtsuki Y. H.) 174, 285
- Пайнс (Pines D.) 271  
Паскин (Paskin A.) 261  
Пинскер З. Г. 366  
Погани (Pogany A. P.) 26, 275, 285, 295, 384  
Поллард (Pollard I. E.) 341  
Пфистер (Pfister H.) 322
- Рейссланд (Reissland A.) 203, 345  
Рис (Rees A. L. G.) 134, 202  
Ричи (Ritchie R. H.) 271  
Роуз (Rouse K. D.) 357  
Рэйлей (Rayleigh, Lord) 31  
Рэтер (Raether H. A.) 271, 390
- Сигель (Siegel B. M.) 294  
Смит (Smith D. J.) 325  
Снеддон (Sneddon I. N.) 43  
Спарго (Spargo A. E. C.) 272  
Спарк (Sparks C. J.) 381  
Спенс (Spence J. C. H.) 272  
Спинк (Spink J. A.) 134  
Стерки (Sturkey L.) 222, 230  
Стидс (Steeds J. W.) 345  
Стон (Stne G. M.) 15  
Стройник (Strojnik A.) 290  
Суортти (Suortti P.) 281
- Такаги (Takagi S.) 275, 279  
Тальбот (Talbot F.) 31
- Тафто (Tafto J.) 279  
Тевордт (Tewordt L.) 268  
Тейлор (Taylor C. A.) 67, 70  
Теллер (Teller E.) 393  
Тернер (Turner P. S.) 26, 86, 89, 97, 366  
Топен (Taupin D.) 232  
Турнарн (Tournarie M.) 175
- Уеда (Uyeda R.) 204, 302, 346, 349  
Уилан (Whelan M. J.) 175, 223, 285  
Уилкинс (Wilkins S.) 370, 383  
Уодсли (Wadsley A. D.) 301  
Уолл (Wall J.) 290  
Уорбл (Warble C. E.) 293  
Уоррен (Warren B. E.) 123, 175, 261, 355, 362, 380
- Фейес (Fejes P. L.) 254, 131  
Феллгетт (Fellgett P. B.) 62  
Феррелл (Ferrell R. A.) 271  
Фишер (Fisher P. M. J.) 225, 226, 228, 275, 278, 336—339, 346, 384, 386, 390  
Флокен (Flocken J. W.) 268  
Фогес (Voges H.) 313  
Фуэивара (Fujiwara K.) 174, 215, 243  
Фудзимото (Fujimoto F.) 217, 243, 244, 275, 322  
Фукухара (Fukuhara A.) 225, 346  
Фью (Fues E.) 326
- Харди (Hardy J. R.) 268  
Харт (Hart M.) 334, 340  
Хашимото (Hashimoto H.) 308, 309, 311  
Хед (Head A. K.) 345, 406  
Хейденрейх (Heidenreich R. D.) 175, 285, 294  
Хендрикс (Hendricks S.) 393  
Хено (Heno Y.) 214  
Хёйер (Høier R.) 279  
Хирш (Hirsch P. B.) 175, 283, 285, 315  
Хови (Howie A.) 175, 223, 232, 273, 275  
Хоземан (Hosemann M.) 104  
Холл (Hall C. R.) 283  
Хондзо (Honjo G.) 202, 204  
Хоппе (Hoppe W.) 261  
Хорстман (Horstmann R.) 364  
Хуанг (Huang K.) 268, 380  
Хэмминг (Hamming R. W.) 294  
Хэмфри (Humphreys C. J.) 285, 310, 331
- Чеддертон (Chadderton L. T.) 328
- Шварценбергер (Schwarzenberger D. R.) 327  
Шерцер (Scherzer O.) 294  
Ширли (Shirley C. G.) 370  
Шомекер (Schomaker V.) 91  
Шульц (Shull C.) 210
- Эвальд (Ewald P. P.) 13, 175, 214  
Эйзенхандлер (Eisenhandler C. B.) 294  
Эрдейли (Erdeyli A.) 43  
Эрикссон (Erickson H. P.) 294  
Эроль (Ayroles R.) 339
- Янагава (Yanagawa S.) 174

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аберрация сферическая 64, 70, 73, 78, 287, 295  
— хроматическая 291, 292, 294  
Аккомодация 179  
Алюминий 270, 284, 320, 337, 364  
Амплитуда рассеяния 25  
— структурная 128, 240, 343  
Аномальное прохождение 311  
Астигматизм 287

Бабин принцип, теорема 59  
Беге второе приближение 346, 347  
— потенциалы 188, 190, 192, 346, 365, 366  
— теория 176, 216, 234, 246  
— уравнения 233  
Блакмана кривая 364  
Блоха теорема 176, 178  
Блоховские волны 181, 195, 204, 219, 331, 402  
Борна ряды 174, 215, 240, 243, 346  
Бориновское приближение 89  
— — высшего порядка 24  
— — первое 24, 33, 88, 90, 98, 256  
Боррмана эффект 210, 212, 214, 329, 337  
Бриллюэна зоны граница 183  
Брэгга закон 131  
— случай, отражение 184, 190  
Бургера прецессионная камера 124  
Бургерса вектор 404, 406

Взаимности принцип 26, 290, 324, 329, 389  
— — для линий Коссея 26  
— — неупругого рассеяния 26  
— — электронной микроскопии 27  
Влияние размера атомов 373, 378, 385  
Водорода атом, упругое рассеяние 117  
Возбуждения одноэлектронные 272, 284  
— электронов, плазмоны 270, 284  
— рентгеновские лучи 269  
Волновые функции 15  
— — плоская волна 17  
— — сферическая волна 18  
Вольфрамовая бронза 169, 303  
— — тетрагональная 306

Газ идеальный одноатомный 112  
— реальный одноатомный 114  
— функция распределения 114  
Гаусса функция 56  
Гинье—Престона зоны 279  
Глинистые минералы 163  
Голография 79  
Граничные условия 218  
Графит 350  
Грина функция 23, 38, 40  
Гюйгенса принцип 21, 22, 40

Дальнодействующий осцилляторный потенциал 389  
Двойники 392  
Двухволновое приближение 174, 183, 246, 336  
Дебая—Валлера фактор 145, 160, 258, 261, 265, 379  
Дельта-функция 36  
«Дерево вероятностей» 393  
Детекторы 120  
— некогерентные 20  
Дефекты в кристаллах 149, 376, 392  
— — вакансии, сгруппированные в кластеры 157

Дефекты в кристаллах, динамическая дифракция 401  
— — дифракция 150  
— — общий подход 397  
— — ошибки упаковки 392  
— — — плотноупакованные структуры 399  
— — — распределение вакансий 166  
— — — «расщепленного внедрения» 168  
Дефокусировка 70, 71, 247  
Дислокации 248, 253, 308, 354, 392, 393, 408  
— винтовые 405  
— дифракционные эффекты 404  
— краевые 405  
— рентгеновская топография 407  
— электроно-микроскопическое изображение 405  
Дисперсионное уравнение 176  
Дисперсионные поверхности 180, 181, 208  
— — поправки 85  
Дифрактометр оптический 67, 70, 141, 148  
Дифракция в сходящемся пучке 251, 343, 344, 345, 350  
— динамическая, Дарвина подход 175, 223  
— — двухволновое приближение 174, 336  
— — двухкристальный спектрометр 342  
— — Уравнения дисперсионные 176  
— — — дифференциальные 175  
— — — интегральные 175  
— — диффузное рассеяние 274  
— — интенсивности 363  
— — — рассеяния электронов 358  
— — кристаллов несовершенства 339  
— — матрица рассеяния 175  
— — матричное уравнение 178  
— — нейтроны 205, 210  
— — некогерентная 276  
— — л-пучков 214, 336, 366  
— — плазмонное диффузное рассеяние 276  
— — поглощения эффекты 279  
— — поляризация 184  
— — разупорядоченные кристаллы 384  
— — рентгеновские лучи 205  
— — совершенный кристалл 172  
— — теоретический подход 174  
— — три пучка 214  
— — уменьшение числа пучков 225  
— — физической оптики методы 234  
— — Ховн—Уилана подход  
— — позитронов 235  
— — Фраунгофера 32—34, 62, 289  
— — Френеля 27, 232, 234, 292, 305  
— — электронов 123, 133  
— — в сходящемся пучке 199  
— — изогнутый кристалл 135  
— — клиновидные кристаллы 201  
— — на отражение 192  
— — релятивистские эффекты 135, 346  
— — структурный анализ 146  
Диффузия атомов 110

Жидкости идеальные одноатомные 112  
— реальные одноатомные 114  
— распределения функция 114

Запрещенные отражения 349  
Золото 277, 285, 311, 345, 352

Излучение вторичное 212, 331, 332  
Изображение несфокусированное 247

Изображения выделение 141  
— теория Аббе 66, 290  
— — волновая оптика 62  
— — геометрическая оптика 62  
— — малоугловое приближение 67  
— — многокомпонентные системы 75  
Изоморфное замещение 142  
Интегральные интенсивности 123

Каналирование 311, 328  
— высоковольтных электронов 330  
— фотонов 330  
Кикучи-электроннограммы 213, 274, 278, 313, 319, 323, 343, 385  
Кинематическое приближение 243, 353  
Кирхгофа формула 21, 40  
Кобальт 392  
Когерентность 61, 78, 353  
— поперечная 151, 330  
— степень 78  
— хроматическая 87  
Колоидное приближение 231, 309, 312, 409  
Корню спирали 34  
Корреляционные функции 106  
Косой текстуры снимки 360, 361  
Коссея картины 213, 274, 313, 317, 384  
Кэффициент отражения 333  
— электронов 17  
Кривые качания 196, 205, 209, 342, 343  
Критическая температура 377  
Критическое напряжение 346, 347

Лауэ зона 230  
— «одноатомное рассеяние» 267  
— — случай, прохождение 184, 187  
— условия дифракции 130  
Лоренца фактор 123, 124, 126, 355  
Л-латунь 367

Магний 270  
Матрица рассеяния 175, 221, 222, 230  
Маятниковое решение 194  
Медь 252, 311, 313  
Медь-цинк 369, 382  
Методы расчета, аналоговые вычислительные машины 230  
— — диффузное рассеяние 384  
— — изображение дислокаций 406  
— — — кристаллов 305  
— — матричные 227, 230  
— — моделирование микромонов 390  
— — неперiodических объектов 252  
— — одномерные вычисления 251  
— — проверка на совместимость 250  
Микродвойники 364  
Микродифракция 120, 146, 288, 289  
Минимальное разрешимое расстояние 295  
Многоатомные корреляции 381, 386, 387  
Множитель, учитывающий наклон 22, 32  
Мозаичные кристаллы 353, 354  
Мольера приближение 89  
Мотта формула 97  
Муаровые картины 309

Нейтроны, атомное рассеяние 93  
— Брейта—Вингера формула 94  
— изотопное разупорядочение 95  
— магнитное рассеяние 96, 144  
— магнитные свойства 96  
— некогерентное рассеяние 144  
— спиновое рассеяние 95  
— тепловые колебания 96  
Некогерентные домены 387

Неопределенности принцип 19  
Несовершенные кристаллы, непостоянный интервал между плоскостями решетки 163  
— — разупорядоченные ориентации 166

Обратное пространство 42  
Оксид ванадия 279  
— магния 200, 202, 213, 261, 312, 340, 343—345, 348  
Оксиды ниобия и вольфрама 303  
— титана и ниобия 303  
Оптическое переноса функция 64, 291  
Ошибка возбуждения 179, 239, 240  
Ошибки упаковки 308, 354, 392

Параметры ближнего порядка Уоррена 370  
— дальнего порядка Брэгга—Вильямса 371, 378  
— занятости положений Флинна 263, 369  
— порядка 369  
Парселя теорема 59  
Паттерсона функция 103—106  
— — вакансии 262  
— — в отсутствие усредненной структуры 154  
— — дефекты в кристаллах 152—155  
— — для периодической кристаллической структуры 130  
— — обобщенная 103, 140, 256, 257, 269, 393,  
— — периодическая 130  
— — пространственная корреляция 105  
— — разупорядоченные структуры 372  
— — четырехмерная 109, 126  
Плазмонное возбуждение 212, 281, 284, 294  
Плазмоны 255  
— — поверхности 271, 284  
Поглощение 92, 187, 203, 294, 347  
— коэффициенты 212, 284, 285  
— рентгеновские лучи 92, 211  
— тепловые колебания 283  
— функция 220, 235, 282  
Пойнтинга вектор 208  
Поликристаллические материалы 353, 359  
Полосы равной толщины 205, 339  
Поляризационные эффекты 209, 212  
Поляризационный фактор 16, 84, 315, 355  
Порошкограммы 167, 362  
Преобразования формы функция 101, 131, 132, 355  
— — — игольчатые кристаллы 133  
Примеси 354  
Проекция двумерные 124  
— одномерные 124  
Пространственные группы 138  
Профиль линии 362  
Прямые методы 143, 148  
Псевдокинематическая теория 91  
Псевдокоселевские линии 324  
Пуассона уравнение 87  
— функция распределения 377

Радноинтерферометр 58, 60  
Разброс длины волн 110  
Размытая функция 39, 40  
Распределение рассеивающей способности 118, 129  
Распространение функции 235, 247  
Рассеяние вторичное упругое 358  
— диффузное, связанное с ближним порядком 275, 281  
— — тепловое 162, 212, 256—261, 281, 322, 378, 382

- Рассеяние комптоновское 84, 85, 97, 117, 269, 270, 281, 378  
 — многократное когерентное 99  
 — некогерентное 99  
 — потенциальное поле 23  
 — теория 23—27  
 — Томсона 83  
 — Хуанга 380, 382  
 Релаксация решетки 158, 262  
 Рентгеновская интерферометрия 334, 340  
 Рентгеновская топография 333, 340, 408  
 Рентгеновские лучи, амплитуда атомного рассеяния 85  
 — белое излучение 82  
 — длина когерентности 82  
 — характеристическое излучение 82  
 Решетка дифракционная 54—56, 78  
 — обратная 101, 127  
 Рэлея критерий 65, 292
- Свертка 37—41, 76  
 — формы 108  
 Связи точки 181  
 Сейфа уравнение 148  
 Сечения трехмерных функций 124  
 Систематические взаимодействия 188, 310  
 — погасания 138  
 Систематический ряд 199, 344, 346, 364  
 Слабофазового объекта приближение 295, 298  
 Слюда 201  
 Снеллиуса закон преломления света 178  
 Соединения, AgTlSe<sub>2</sub> 366  
 — BaTiO<sub>3</sub> 350  
 — BiOCl 366  
 — Си-гексаэдакхлорофталацианин 302  
 — Ge 209, 309, 318, 334, 349  
 — MnF<sub>2</sub> 148  
 — MoO<sub>3</sub> 352  
 — Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 303  
 — Si 202, 207, 209, 309, 332, 334, 340—343, 408  
 — Ti<sub>2</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>29</sub> 301, 302, 306  
 — TiNb<sub>24</sub>O<sub>82</sub> 339  
 — ZnO 133  
 — W<sub>2</sub>Nb<sub>26</sub>O<sub>77</sub> 305  
 Сплавы разупорядоченные 368, 369  
 — с «нулевой матрицей» 382  
 — Cu—Au 226, 228, 229, 278, 339, 368, 369  
 — CuAu I 388  
 — CuAu II 388  
 — CuAu<sub>3</sub> 371  
 — Cu<sub>2</sub>Au 371, 387  
 — параметры порядка 376  
 Спроклеванной зарядовой плотности приближение 293  
 Структура, усредненная во времени 153  
 Структурный анализ кристаллов, дифракция нейтронов 143  
 — — — рентгеновских лучей 136  
 — — — электронов 133, 146  
 Сульфид кадмия 228, 229, 338, 339, 345, 350  
 Сфера Эвальда 118, 130, 239, 245  
 Сходимость падающего пучка (угловая ширина) 120
- Тепловые колебания, модель Эйнштейна 160  
 — — фононы 256  
 Топограммы проекционные 206, 209  
 — секционные 206, 207, 209, 340  
 Тяжелого атома метод 142
- Фазовая задача 102, 136  
 Фазового объекта приближение 89, 298, 311, 365  
 Фазовой решетки приближение 233, 245, 247, 329, 387  
 Фазовый контраст 70—75  
 — — ограничения, накладываемые апертурой 73  
 — — при дефокусировке 71  
 — — Цернике 74, 293  
 Фактор R 139  
 Ферми поверхность 383, 389  
 Фононы 256—265  
 — дисперсионные кривые 260  
 — длина корреляции 278  
 Формы функции 101  
 Фоторегистрация 119, 121  
 Френеля интегралы 28  
 Фриделя закон 102, 348, 349  
 Фторогерманат магния 395  
 Фурье-преобразование 36, 62, 77, 100  
 — определение 41  
 — примеры 46  
 — пространство Фурье 41  
 — список 43  
 — теорема свертки 44  
 — — умножения 44  
 Фундаментальные стандарты длины 335
- Хови—Уилана уравнения 230
- Цернике—ван Цитгарта теорема 61
- Шредингера уравнение 17, 176, 216, 281
- Экситон 256  
 Экстинкционное расстояние 155, 339, 348  
 Экстинкционные контуры 197, 198, 346  
 Экстинкция 317  
 — вторичная 357  
 — первичная 356, 363  
 — поправка 357  
 Электронная микроскопия, биологические образцы 293, 298  
 — — высоковольтная 214, 310  
 — — дефекты упаковки 384  
 — — колонковое приближение 232  
 — — кристаллические дефекты 310  
 — — просвечивающая 287  
 — — сканирующая 289  
 — — разрешение 298  
 — — сканирование 331  
 — — темнопольные изображения 202, 299, 352, 409  
 Электронная регистрация 119, 121  
 Электронный микроскоп, оптика 287—289  
 — сканирующий 147  
 Электроны, амплитуда атомного рассеяния 87  
 — волновое уравнение 17  
 — — длина волны 87  
 — — — комптоновская 89  
 — — — релятивистская 87, 214  
 — источники 86  
 — низких энергий 87, 192  
 — Оже 270  
 — проводимости 183  
 — эффекты поглощения 91
- Юнга эксперименты по получению полос 52, 61

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие автора . . . . .	9
ЧАСТЬ I	
ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА	
<b>Глава 1. Дифракция Френеля и Фраунгофера . . . . .</b>	<b>12</b>
1.1. Введение . . . . .	12
1.2. Волновые уравнения и волны . . . . .	15
1.2.1. Волновые функции . . . . .	15
1.2.2. Электромагнитные волны . . . . .	16
1.2.3. Волны-частицы . . . . .	17
1.3. Суперпозиция и когерентность . . . . .	18
1.3.1. Суперпозиция . . . . .	18
1.3.2. Независимые точечные источники . . . . .	19
1.4. Принцип Гюйгенса . . . . .	21
1.4.1. Формулировка Кирхгофа . . . . .	21
1.4.2. Применение формулы Кирхгофа . . . . .	22
1.5. Подход с точки зрения теории рассеяния . . . . .	23
1.5.1. Интегральная форма волнового уравнения . . . . .	23
1.5.2. Ряд Борна . . . . .	24
1.6. Принцип взаимности . . . . .	26
1.7. Дифракция Френеля . . . . .	27
1.7.1. Малоугловое приближение . . . . .	27
1.7.2. Интегралы Френеля . . . . .	28
1.7.3. Периодические объекты — «фурье-изображения» . . . . .	29
1.8. Дифракция Фраунгофера . . . . .	32
Задачи . . . . .	34
<b>Глава 2. Фурье-преобразования и свертки . . . . .</b>	<b>36</b>
2.1. Предварительные понятия . . . . .	36
2.1.1. Дельта-функции и непрерывность . . . . .	36
2.1.2. Свертки . . . . .	37
2.1.3. Примеры свертки . . . . .	38
2.2. Фурье-преобразования: общее рассмотрение . . . . .	41
2.2.1. Определения . . . . .	41
2.2.2. Свойства фурье-преобразований . . . . .	42
2.2.3. Умножение и свертка . . . . .	44

2.2.4. Пространство и время	45
2.3. Фурье-преобразования и дифракция: примеры	46
2.3.1. Точечный источник или точечная апертура	46
2.3.2. Плоская волна: преобразование, обратное рассмотренному в разд. 2.3.1.	46
2.3.3. Трансляция объекта	47
2.3.4. Функция шели	47
2.3.5. Другая форма функции шели	48
2.3.6. Прямолинейный край	49
2.3.7. Прямоугольная апертура	49
2.3.8. Круглая апертура	50
2.3.9. Две очень узкие щели	51
2.3.10. Две щели заметной ширины	51
2.3.11. Конечный дуг волны	52
2.3.12. Периодическая последовательность узких щелей	53
2.3.13. Произвольная периодическая функция	53
2.3.14. Дифракционная решетка: тонкие щели	54
2.3.15. Дифракционная решетка: общее рассмотрение	56
2.3.16. Функция Гаусса	56
2.3.17. Ряд круглых отверстий	57
2.3.18. Дополнительные объекты — теорема Бабине	59
2.3.19. Полиые интенсивности: теорема Парсевалья	59
Задачи	60
<b>Глава 3. Образование изображения и дифракция</b>	62
3.1. Волновая теория образования изображения	62
3.1.1. Когерентная волновая оптика	62
3.1.2. Получение изображения с помощью некогерентных волн	65
3.2. Теория Аббе	66
3.3. Малоугловое приближение	67
3.4. Фазовый контраст	70
3.4.1. Фазовые и амплитудные объекты	70
3.4.2. Контраст при дефокусировке	71
3.4.3. Ограничения, накладываемые апертурой	73
3.4.4. Фазовый контраст Цернике	74
3.5. Многокомпонентные системы	75
Задачи	78

## ЧАСТЬ II

## КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ДИФРАКЦИЯ

<b>Глава 4. Различные виды излучения и рассеяние веществом</b>	82
4.1. Рентгеновские лучи	82
4.1.1. Источники рентгеновских лучей	82
4.1.2. Рассеяние электронами	82
4.1.3. Рассеяние атомами	84
4.1.4. Дисперсионные поправки	85
4.2. Электроны	86
4.2.1. Источники электронов	87
4.2.2. Амплитуды атомного рассеяния	87
4.2.3. Приближение фазового объекта	89
4.2.4. Ограниченность первого борновского приближения	90
4.2.5. Эффекты поглощения	91
4.3. Нейтроны	93

4.3.1. Амплитуды атомного рассеяния	93
4.3.2. Ядерное спиновое рассеяние	95
4.3.3. Изотопное разупорядочение	95
4.3.4. Тепловое и магнитное рассеяние	96
Задачи	97
<b>Глава 5. Рассеяние на совокупности атомов</b>	98
5.1. Кинематическое приближение	98
5.2. Прямое и обратное пространства	100
5.2.1. Распределение в обратном пространстве	100
5.2.2. Обратная решетка	101
5.2.3. Закон Фриделя и фазовая задача	102
5.3. Обобщенная функция Паттерсона	103
5.4. Примеры корреляционных функций	106
5.4.1. Ограничения за счет конечных объемов	106
5.4.2. Конечные кристаллы	108
5.5. Корреляция в пространстве и во времени	109
5.5.1. Четырехмерная функция Паттерсона	109
5.5.2. Частные случаи	110
5.5.3. Идеальные одноатомные газы и жидкости	112
5.5.4. Реальные одноатомные газы и жидкости	114
5.5.5. Атом водорода	117
5.6. Интенсивности и геометрия дифракции	117
5.7. Практические примеры	120
5.7.1. Конечные источники и детекторы	120
5.7.2. Разброс длин волн	122
5.7.3. Интегральные интенсивности	123
5.8. Сечения и проекции	124
Задачи	126
<b>Глава 6. Дифракция на кристаллах</b>	127
6.1. Идеальные кристаллы	127
6.2. Геометрия дифракции	130
6.2.1. Условия дифракции Лауэ и Брэгга	130
6.2.2. Фурье-преобразования функции формы	131
6.2.3. Особые случаи при дифракции электронов	133
6.3. Структурный анализ кристаллов	136
6.3.1. Фазовая задача	136
6.3.2. Дополнительная информация	137
6.4. Методы структурного анализа	139
6.4.1. Метод проб и ошибок	139
6.4.2. Функция Паттерсона	140
6.4.3. Оптические аналоги	141
6.4.4. Другие методы	142
6.5. Нейтронографический структурный анализ	143
6.5.1. Рассеяние на ядрах	143
6.5.2. Магнитное рассеяние	144
6.6. Электронографический структурный анализ	146
Задачи	147
<b>Глава 7. Дифракция на несовершенных кристаллах</b>	149
7.1. Формулировка дифракционной задачи	149
7.1.1. Типы дефектов	149
7.1.2. Общая формулировка дифракционной задачи	150
7.2. Метод функции Паттерсона	152

7.2.1. Функция Паттерсона для усредненной периодической структуры	152
7.2.2. Функция Паттерсона в отсутствие усредненной структуры	154
7.3. Отклонения от усредненной решетки	155
7.3.1. Распределенные вакансии: отсутствие релаксации	155
7.3.2. Вакансии, сгруппированные в кластеры	157
7.3.3. Релаксация решетки	158
7.3.4. Тепловые колебания — модель Эйнштейна	161
7.4. Несовершенные кристаллы в отсутствие усредненной решетки	163
7.4.1. Непостоянный интервал между плоскостями решетки	163
7.4.2. Разупорядоченные ориентации	163
Задачи	166

## ЧАСТЬ III

## ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ

Глава 8. Дифракция на совершенных кристаллах	172
8.1. Многократное когерентное рассеяние	172
8.2. Теоретические приближения	174
8.3. Теория Бете	176
8.3.1. Дисперсионные уравнения	176
8.3.2. Решение уравнений	178
8.3.3. Граничные условия	178
8.4. Двухволновое приближение	181
8.4.1. Блоховские волны и дисперсионные поверхности	181
8.4.2. Электроны проводимости: энергетическое представление	183
8.4.3. Дифракция рентгеновских лучей; поляризация	184
8.5. Случай Лауэ (прохождение)	184
8.5.1. Дифракция электронов на тонком кристалле	184
8.5.2. Малоугловое приближение	186
8.5.3. Случай Лауэ с поглощением	187
8.6. Потенциалы Бете	188
8.7. Случай Брэгга	190
Глава 9. Динамические дифракционные эффекты	194
9.1. Полосы равной толщины и кривые качания при дифракции электронов	194
9.1.1. Формулы интенсивности	194
9.1.2. Картина процесса в реальном пространстве	194
9.1.3. Кривые качания	196
9.1.4. Экстинкционные контуры	197
9.1.5. Дифракция в сходящемся пучке	199
9.1.6. Дифракция и изображения клиновидных кристаллов	201
9.1.7. Эффекты поглощения для клиньев	203
9.2. Динамические эффекты при дифракции рентгеновских лучей и нейтронов	205
9.2.1. Методы рентгеновской дифракции	205
9.2.2. Поток энергии	207
9.2.3. Картина дисперсионной поверхности	208
9.2.4. Дифракция нейтронов	210
9.3. Эффект Боррмана	210
Задачи	213

Глава 10. Обобщение на случай многих пучков	214
10.1. Динамическая $n$ -волновая дифракция	214
10.2. Обобщение теорий Бете на случай прохождения	216
10.2.1. Матричная формулировка	216
10.2.2. Малоугловое приближение	217
10.2.3. Блоховские волны и граничные условия	218
10.2.4. Матрица рассеяния	221
10.3. Подход Дарвина	223
10.4. Специальные случаи — уменьшение числа пучков	225
10.5. Вычислительные методы	227
10.6. Колонковое приближение	231
Задачи	233
Глава 11. Метод «физической оптики»	234
11.1. Распространение электронов в кристаллах	234
11.1.1. Прохождение через тонкие слои	234
11.1.2. Трехмерные объекты	236
11.1.3. Дифракция в кристалле	237
11.1.4. Общее выражение в функции от ошибок возбуждения	239
11.2. Ряды многократного рассеяния	240
11.2.1. Рассеяние нулевого порядка	240
11.2.2. Однократное рассеяние: кинематическое приближение	241
11.2.3. Многократное рассеяние	243
11.3. Общее решение с двойным суммированием	243
11.3.1. Общее решение в виде рядов	243
11.3.2. Приближение фазовой решетки	245
11.4. Методы вычислений	246
11.4.1. Вычисления «слоевым методом»	246
11.4.2. Этапы вычисления	248
11.4.3. Возможные ошибки	249
11.4.4. Проверки на совместимость	250
11.4.5. Одномерные вычисления	251
11.5. Интенсивности для неперiodических объектов	252
Задача	254

## ЧАСТЬ IV

## ПРИЛОЖЕНИЯ К ИЗБРАННЫМ ВОПРОСАМ

Глава 12. Диффузное рассеяние и эффекты поглощения	256
12.1. Тепловое диффузное рассеяние	256
12.1.1. Фононы и волны в кристалле	256
12.1.2. Рассеяние для продольной волны	257
12.1.3. Компонента диффузного рассеяния	258
12.1.4. Дисперсионные кривые	260
12.1.5. Трехмерные обобщения	261
12.2. Статические смещения атомов	262
12.2.1. Релаксация вблизи точечных дефектов	262
12.2.2. Дифракционные интенсивности рассеяния на смещенных атомах	263
12.2.3. Брэгговские пики	264
12.2.4. Диффузное рассеяние	265
12.3. Возбуждения электронов	269
12.3.1. Неупругое рентгеновское рассеяние	269
12.3.2. Возбуждение электронов электронами — плазмоны	270

12.3.3. Однократные возбуждения электронов . . . . .	272
12.4. Динамические эффекты при диффузионном рассеянии . . . . .	274
12.4.1. Рассеяние и повторное рассеяние . . . . .	274
12.4.2. Когерентное и некогерентное рассеяние . . . . .	276
12.4.3. Анализ диффузного рассеяния . . . . .	278
12.5. Эффекты поглощения . . . . .	279
12.5.1. Природа параметров поглощения . . . . .	279
12.5.2. Поглощение рентгеновских лучей и нейтронов . . . . .	280
12.5.3. «Поглощение» для электронов . . . . .	281
12.5.4. Поглощение, связанное с тепловыми колебаниями . . . . .	283
12.5.5. Поглощение, связанное с возбуждениями электронов . . . . .	284
12.5.6. Значения коэффициентов поглощения . . . . .	285
<b>Глава 13. Формирование изображения в электронном микроскопе . . . . .</b>	<b>287</b>
13.1. Оптика электронного микроскопа . . . . .	287
13.1.1. Обычный просвечивающий электронный микроскоп . . . . .	287
13.1.2. Сканирующий просвечивающий электронный микроскоп . . . . .	289
13.2. Образование изображения . . . . .	290
13.3. Контраст для тонких образцов . . . . .	292
13.3.1. Приближение фазового объекта . . . . .	292
13.3.2. Функция поглощения . . . . .	294
13.3.3. Приближение слабофазового объекта . . . . .	295
13.3.4. Темиопольные изображения . . . . .	299
13.4. Образование изображения кристаллических структур . . . . .	302
13.4.1. Образование изображения тонких кристаллов . . . . .	302
13.4.2. Расчет изображений кристаллов . . . . .	305
13.4.3. Полосы решетки для толстых кристаллов . . . . .	307
13.4.4. Получение изображения кристаллов без разрешения решетки . . . . .	309
13.5. Высоковольтная микроскопия . . . . .	310
Задачи . . . . .	311
<b>Глава 14. К-линии и каналирование . . . . .</b>	<b>313</b>
14.1. Линии Косселя . . . . .	313
14.1.1. Геометрия линий Косселя . . . . .	313
14.1.2. Динамическая теория интенсивностей линий Косселя . . . . .	314
14.1.3. Линии Косселя с ограниченным разрешением . . . . .	316
14.2. Линии Кикучи . . . . .	319
14.3. Внешние источники расходящегося излучения . . . . .	323
14.4. Информация, получаемая из картин К-линий . . . . .	326
14.5. Каналирование . . . . .	328
14.6. Вторичные излучения . . . . .	331
<b>Глава 15. Приложения динамических эффектов в монокристаллах . . . . .</b>	<b>333</b>
15.1. Зависимость динамических эффектов от параметров кристалла . . . . .	333
15.2. Рентгеновская интерферометрия . . . . .	334
15.3. <i>n</i> -волновая и двухволновая динамическая дифракция . . . . .	336
15.4. Определения структурных амплитуд из полос равной толщины . . . . .	339
15.5. Структурные амплитуды из кривых качания . . . . .	342
15.6. Релятивистские эффекты . . . . .	346
15.7. Поглощение и температурные эффекты . . . . .	347
15.8. Определение симметрии кристалла . . . . .	348

<b>Глава 16. Мозаичные кристаллы и поликристаллические материалы . . . . .</b>	<b>353</b>
16.1. Общая часть . . . . .	353
16.2. Мозаичные кристаллы . . . . .	354
16.2.1. Модель мозаичного кристалла . . . . .	354
16.2.2. Кинематические интегральные интенсивности . . . . .	354
16.2.3. Экстинкционные эффекты . . . . .	356
16.2.4. Динамические интенсивности при дифракции электронов . . . . .	358
16.3. Поликристаллический материал . . . . .	359
16.3.1. Идеальные модели . . . . .	359
16.3.2. Интенсивности кинематической дифракции . . . . .	361
16.3.3. Анализ профиля линий . . . . .	362
16.3.4. Интенсивности динамической дифракции . . . . .	363
16.3.5. Эффекты <i>n</i> -волновой дифракции . . . . .	366
<b>Глава 17. Упорядочение атомов в кристаллах . . . . .</b>	<b>367</b>
17.1. Природа и описание неупорядоченных состояний . . . . .	367
17.2. Параметры порядка . . . . .	369
17.2.1. Ближний порядок . . . . .	369
17.2.2. Дальний порядок . . . . .	371
17.3. Функция Паттерсона . . . . .	372
17.4. Влиние размера атомов . . . . .	373
17.5. Кинематическая дифракция . . . . .	375
17.5.1. Дифракция при наличии лишь упорядочения . . . . .	375
17.5.2. Дифракция и влияние упорядочения и размера атомов . . . . .	378
17.6. Связь с энергиями упорядочения . . . . .	382
17.7. Динамическое рассеяние на разупорядоченных кристаллах . . . . .	384
17.7.1. Динамические эффекты при диффузионном рассеянии . . . . .	384
17.7.2. Расчет диффузионного рассеяния . . . . .	384
17.7.3. Сильное рассеяние и многоатомные корреляции . . . . .	386
17.8. Некогерентные домены . . . . .	387
17.8.1. Упорядоченные некогерентные сверхструктуры . . . . .	387
17.8.2. Некогерентные домены в разупорядоченных сплавах . . . . .	389
Задачи . . . . .	390
<b>Глава 18. Протяженные дефекты . . . . .</b>	<b>392</b>
18.1. Введение . . . . .	392
18.2. Дефекты упаковки — статистическая кинематическая теория . . . . .	394
18.2.1. Метод Паттерсона для простого случая . . . . .	394
18.2.2. Общее рассмотрение . . . . .	397
18.2.3. Дефекты в структурах с плотной упаковкой . . . . .	399
18.3. Динамическая дифракция на дефектах упаковки . . . . .	401
18.4. Дислокации . . . . .	404
18.4.1. Дифракционные эффекты . . . . .	404
18.4.2. Получение изображений дислокаций . . . . .	406
18.4.3. Усреднение по углам падения . . . . .	406
18.4.4. <i>n</i> -волновые дифракционные эффекты . . . . .	409
Литература . . . . .	410
Именной указатель . . . . .	420
Предметный указатель . . . . .	422



## УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим посылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2, изд-во «Мир».

**Дж. Каули**

### **ФИЗИКА ДИФРАКЦИИ**

Редактор Л. Третьякова  
Художник В. Харламов  
Художественный редактор Л. Безрученков  
Технический редактор Е. Потапенкова  
Корректор Н. Гиря

ИБ № 1415

Сдано в набор 22.03.78. Подписано к печати 15.01.79.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 1. Гарнитура  
литературная. Печать высокая. Объем 13,50 бум. л.  
Усл. печ. л. 27. Уч.-изд. л. 25,46. Изд. № 2/9820. Тираж  
4.900 экз. Зак. 277. Цена 2 р. 90 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при  
Государственном комитете СССР по делам издательства,  
полиграфии и книжной торговли.  
150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

# ФИЗИКА ДИФРАКЦИИ

Дж. Каули