

Федеральное агентство по образованию

САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Приоритетный национальный проект «Образование»
Инновационная образовательная программа
Санкт-Петербургского государственного политехнического уни-
верситета

В.Д. Андреева, Е.В. Новиков, И.К. Боричева, А.Б. Спешилова

РЕНТГЕНОГРАФИЯ
И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
МАТЕРИАЛОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по университетскому политехническому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки
140400 – Техническая физика*

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2008

УДК 548. 73. 187 (075.8)

ББК

Рентгенография и электронная микроскопия материалов: Учеб. пособие / В.Д. Андреева, Е.В. Новиков, И.К. Боричева, А.Б. Спешилова. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. — 180 с.

Табл. 3. Ил. 90. Библиогр.: 10 назв

Рецензенты:

Д.ф-м.н., профессор, Дмитриев А.Г. (СПбГПУ);
д.х.н., в.н.с. Института химии силикатов РАН Гончукова Н.О.

ISBN

Изложен ряд вопросов физики рентгеновских лучей, а также анализ процессов, происходящих при взаимодействии рентгеновского излучения с веществом.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по основной программе подготовки бакалавров 150100 «Металлургия» и магистерской программе подготовки по направлению 551600 «Материаловедение и технология новых материалов», а также аспирантов и инженерно-технических работников, имеющих высшее профессиональное образование по направлениям: нанотехнология, физика, химия, химическая технология и биотехнология и других смежных специальностей, обучающихся по программе дополнительного профессионального образования в области рентгеновского, рентгеноспектрального и электронно-микроскопического анализов.

Работа соответствует учебному плану дисциплины «Методы контроля и анализа веществ» и государственному образовательному стандарту специальности 150105 «Металловедение и термическая обработка металлов».

Работа выполнена в рамках реализации Инновационной образовательной программы Санкт-Петербургского государственного политехнического университета «Развитие политехнической системы подготовки кадров в инновационной среде науки и высокотехнологичных производств Северо-Западного региона России».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Андреева В.Д., Новиков Е.В., Боричева И.К.,
Спешилова А.Б. 2008

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2008

ISBN

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список условных обозначений	7
Введение	8
1. РЕНТГЕНОГРАФИЯ МАТЕРИАЛОВ	10
1.1. Характеристические параметры рентгеновского излучения	10
1.2. Спектральный состав рентгеновского излучения	11
1.2.1. Тормозное рентгеновское излучение	13
1.2.2. Характеристическое излучение	15
1.3. Природа характеристического излучения	17
2. ЯВЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПРОХОЖДЕНИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО	22
2.1. Рассеяние рентгеновского излучения	23
2.2. Истинное (атомное) поглощение	25
2.3. Основной закон поглощения	26
2.4. Понятие о коэффициенте поглощения	28
2.5. Селективно-поглощающие фильтры	30
3. СПОСОБЫ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	32
3.1. Фотометод	33
3.2. Регистрация рентгеновского излучения с помощью счетчиков (детекторов)	34
4. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	42
4.1. Уравнение Вульфа–Брэгга	42
4.2. Уравнение дифракции Лауэ	45
4.2.1. Одномерное рассеяние рентгеновского излучения на центрах рассеивания вдоль направления рассеивания	47
4.2.2. Рассеяние рентгеновского излучения двухмерной решеткой – атомной сеткой	48
4.2.3. Рассеяние пространственной (трехмерной) решеткой ..	50

4.3.	Факторы, влияющие на интенсивность интерференционных максимумов	51
4.3.1.	Атомный фактор интенсивности	51
4.3.2.	Температурный множитель	53
4.3.3.	Структурный фактор интенсивности	54
4.3.4.	Угловые факторы	58
4.3.5.	Фактор поглощения	59
4.3.6.	Фактор повторяемости	59
5.	ПРИНЦИПЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	60
5.1.	Понятие об обратной решетке	60
5.2.	Условия дифракции в терминах обратного пространства	62
5.3.	Графическая интерпретация интерференционного уравнения. Построение Эвальда	64
5.3.1.	Метод Лауэ	65
5.3.2.	Метод вращения	67
5.3.3.	Изображение поликристалла в обратном пространстве. Метод порошка	68
6.	РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ	70
7.	ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	74
7.1.	Индицирование порошковых рентгенограмм	74
7.2.	Прецизионные методы определения параметров кристаллической решетки	77
7.3.	Рентгеновский фазовый анализ	79
7.3.1.	Качественный фазовый анализ	79
7.3.2.	Количественный фазовый анализ	81
7.4.	Исследование равновесных диаграмм состояния	86
7.5.	Определение типа твердых растворов	87
7.6.	Рентгеновские методы определения напряжений	89
7.6.1.	Определение макронапряжений	90
7.6.2.	Определение микронапряжений	99
	Вопросы по рентгеноструктурному анализу	108
8.	МИКРО-РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	110

8.1.	Физические основы рентгеноспектрального микроанализа	110
8.2.	Устройство и работа рентгеноспектрального микроанализатора	114
8.3.	Технические возможности рентгеноспектрального анализа	115
8.4.	Области применения рентгеноспектрального микроанализатора	118
	Вопросы по микро-рентгеноспектральному анализу	119
9.	ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ	120
9.1.	Общие сведения о сканирующих зондовых микроскопах	120
9.1.1.	Типы сканирующих зондовых микроскопов	121
9.1.2.	Принцип работы сканирующих зондовых микроскопов	123
9.2.	Основные элементы, входящие в состав современных сканирующих зондовых микроскопов	124
9.2.1.	Сканирующие элементы (сканеры) зондовых микроскопов	124
9.2.2.	Устройства прецизионного перемещения зонда и образца	129
9.2.3.	Защитные приспособления для зондовых микроскопов	130
9.3.	Сканирующая туннельная микроскопия	133
9.3.1.	Физические основы туннелирования	133
9.3.2.	Зонды для сканирующих туннельных микроскопов	140
9.3.3.	Измерение локальной работы выхода с помощью сканирующих туннельных микроскопов	141
9.3.4.	Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта	141
9.4.	Атомно-силовая микроскопия	142
9.4.1.	Зондовые датчики атомно-силовых микроскопов	146
9.4.2.	Контактная атомно-силовая микроскопия	149

9.4.2.1.	Зависимость силы от расстояния между зондовым датчиком и образцом.....	151
9.4.2.2.	Колебательные методики атомно-силовой микроскопии.....	154
9.4.2.3.	Бесконтактный режим колебаний кантилевера атомно-силового микроскопа.....	154
9.4.3.	Электросиловая микроскопия	156
9.4.4.	Магнитно-силовая микроскопия	160
9.5.	Особенности применения сканирующих зондовых микроскопов для исследования поверхности твердых тел в нанотехнологии	164
9.5.1.	Формирование и обработка СЗМ изображений	165
9.5.2.	Методы восстановления поверхности по ее СЗМ изображению	176
	Вопросы по электронной зондовой микроскопии	179
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	180

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ	атомно-силовой микроскоп
ГПУ	гексагональная плотноупакованная решетка
ГЦК	гранецентрированная кубическая решетка
ДРОН	дифрактометр рентгеновский общего назначения
ДУ	дефекты упаковки
КРОС	камера рентгеновская обратной съемки
МСМ	магнитно-силовой микроскоп
ОКР	область когерентного рассеяния
ОР	обратная решетка
ОС	обратная связь
РКУ	рентгеновская камера универсальная
РСА	рентгеноструктурный анализ
РСМА	рентгеноструктурный микроанализ
РЭМ	растровый электронный микроскоп
СВД	спектрометр волновой дисперсии
СЗМ	силовой зондовый микроскоп
ССМ	сканирующий силовой микроскоп
СТМ	сканирующий туннельный микроскоп
ФЭУ	фотоэлектронный умножитель
ШЭД	шаговый электродвигатель
ЭДС	энергетический дисперсионный спектрометр

ВВЕДЕНИЕ

Среди методов исследования структуры металлов и сплавов важную роль играют методы, связанные с использованием рентгеновского излучения и электронной микроскопии.

Рентгеновское излучение, открытое в 1895 г. немецким физиком В. К. Рентгеном, широко применяется в различных областях науки и техники. Исследования материалов с помощью рентгеновского излучения привели к появлению новой области науки — рентгенографии.

Разнообразие свойств веществ и материалов обусловлено не только различием их химического состава, но и различием во взаимном расположении атомов, т. е. кристаллической структурой или ее искажением под воздействием внешних сил и внутренних напряжений. Определение связи между атомной структурой и свойствами вещества позволяет установить зависимость изменения свойств под воздействием того или иного фактора технологических процессов получения и обработки материалов.

Методы исследования кристаллической структуры, основанные на явлении дифракции рентгеновского излучения на объектах, обладающих кристаллическим или частично кристаллическим строением, называются методами *рентгеноструктурного анализа*.

Эти методы используют для выявления структуры вещества, качественного и количественного фазового состава, для определения текстур и дефектов структуры, а также для измерения внутренних напряжений. С помощью специальных способов съемки можно изучать и явления, обусловленные наличием ближнего порядка в сплавах. Диапазон изучаемых структур может включать в себя всевозможные металлические материалы и полупроводники, а также минеральные вещества, керамику и даже пластмассы. Существуют методики исследования материалов в аморфном состоянии, в том числе аморфных металлических стекол и наноматериалов.

Рентгеновское излучение также используется для получения дополнительной информации о химическом составе материала исследуемого образца (рентгеноспектральный микроанализ — РСМА).

В основе растровой электронной микроскопии (РЭМ) лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Сигна-

лами для получения изображения в РЭМ служат вторичные, отраженные и поглощённые электроны.

Одной из важнейших задач современного материаловедения является исследование поверхности твердых тел. Традиционные методы исследования поверхности, такие, как рентгеновская или ионная дифракция, дифракция медленных электронов, электронная Оже-спектроскопия, не позволяют непосредственно получать информацию о высоте поверхностных деталей. Эти проблемы удалось решить с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), позволяющей получать изображения поверхности с атомным разрешением.

С помощью атомного силового микроскопа (АСМ) стало возможным изучать рельеф не только проводящих, но и диэлектрических материалов.

В настоящее время все эти методы используются в большом многообразии дисциплин как в фундаментальных научных исследованиях, так и прикладных высокотехнологичных разработках. В связи с этим постоянно растет спрос на высококлассных специалистов. Настоящее пособие рассчитано на студентов и аспирантов металлургических вузов, научных работников, занимающихся исследованиями структуры и свойств материалов, а также может быть полезно специалистам, обучающимся по программам дополнительного профессионального образования в области рентгеноструктурного, рентгеноспектрального и электронно-микроскопического анализов.

1. РЕНТГЕНОГРАФИЯ МАТЕРИАЛОВ

1.1. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитное излучение с малой (соизмеримой с межатомными расстояниями в кристалле) длиной волны.

По шкале длин волн это излучение занимает место между ультрафиолетовым и гамма-излучением, испускаемым радиоактивными элементами:

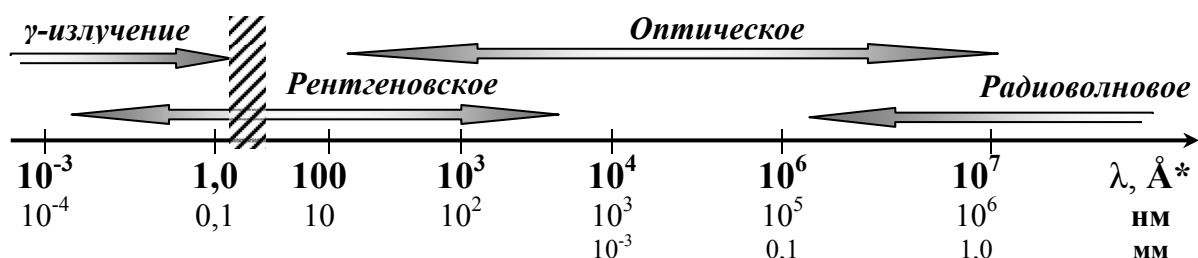


Рис. 1.1. Шкала длин волн электромагнитного излучения

Такие величины длин волн обуславливают своеобразные свойства рентгеновского излучения, в частности, способность проникать в непрозрачные для световых лучей материалы.

В рентгеноструктурном анализе используется так называемое мягкое рентгеновское излучение с длиной волны порядка $1,0$ – $2,5$ \AA (заштрихованная область на рис. 1.1).

Как любое волновое излучение, рентгеновское излучение имеет характеристики:

1) амплитуда и длина волны. При прохождении рентгеновского излучения через кристалл в нем, вследствие периодического расположения атомов, происходят интерференция и дифракция лучей. Изучение этих дифракционных явлений и есть предмет рентгеноструктурного анализа;

2) невидимо невооруженным глазом;

* $1 \text{\AA} = 10^{-10}$ м; $1 \text{ нм} = 10^{-9}$ м;

- 3) распространяется прямолинейно;
- 4) обладает небольшой проникающей способностью (до 10–20 мкм для металлических материалов);
- 5) имеет малый (меньше единицы) и мало отличающийся на границе вакуум-твердое тело коэффициент преломления;
- 6) способно к поляризации;
- 7) обладает дисперсией.

В то же время, при взаимодействии рентгеновского излучения с материалами наблюдаются явления (например, фотоэффект или эффект Комптона), объясняющиеся тем, что рентгеновское излучение можно рассматривать как поток фотонов или рентгеновских квантов. Причем энергия этих квантов:

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

где h — постоянная Планка ($6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν — частота электромагнитных колебаний.

1.2. СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Рентгеновское излучение может возникнуть всегда, когда электрически заряженные частицы, особенно электроны, в результате какого-то изменения теряют энергию своего состояния движения. Это может произойти, например, при торможении, изменении направления движения или переходе на более низкий энергетический уровень в электронной оболочке атома. Наиболее распространенным видом источников рентгеновского излучения являются так называемые рентгеновские трубки (рис. 1.2).

Все рентгеновские трубки работают по одинаковому принципу: ускорение электронов в электрическом поле и их торможение в подходящем материале анода. При этом необходимо избежать столкновения электронов с газовыми молекулами. Внутри

корпуса, поэтому, создается вакуум. Выход рентгеновского излучения из корпуса осуществляется через тонкое бериллиевое окно, пронизываемое для этого излучения.

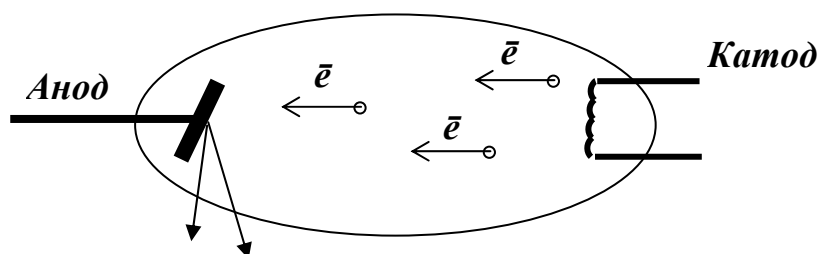


Рис. 1.2. Схема рентгеновской трубки

В рентгеновской трубке электроны ускоряются в электрическом поле и устремляются к материалу мишени, где они тормозятся. Технически это реализуется таким образом, что между нагретым катодом (вольфрамовая спиральная нить накала) и анодом из подходящего материала прикладывается сильное электрическое поле. Электроны испускаются из нагретого до температуры 2000–2400 °С материала катода и ускоряются, благодаря приложенному высокому напряжению, в направлении анода. Разность потенциалов между катодом и анодом U_0 составляет десятки киловольт, что и определяет направленное к аноду движение электронов, обладающих высокой кинетической энергией:

$$E_0 = mV^2/2 = \bar{e}U_0, \quad (1.2)$$

где m и V — масса и скорость движущегося электрона; \bar{e} — заряд электрона.

Чтобы длина свободного пробега электронов была достаточно большой, из рентгеновской трубки откачивается воздух до давления 10^{-5} – 10^{-6} Па.

Далее электроны проникают в материал анода и теряют там свою энергию в результате торможения электрическим полем атома материала анода (так называемым полем Кулона). Только

малая часть энергетических потерь электронов (примерно 12 % на материал анода) испускается в виде рентгеновских квантов. Большая часть энергии уходит на нагрев материала анода. Отсюда следует, что анод должен охлаждаться. Технически это реализуется с помощью подключения циркуляционного контура водяного охлаждения.

Часть энергетических потерь электрона, которая эмитируется в виде рентгеновских квантов, может находиться между нулем и максимальной энергией, которая была приобретена электроном, благодаря ускорению в электрическом поле. Если между анодом и катодом приложено напряжение 30 кВ (киловольт), то электроны приобретают энергию 30 кэВ (килоэлектрон-вольт) при прохождении этого напряжения (1 эВ — это энергия, которую приобретает один электрон при прохождении напряжения 1 В).

Качество любого излучения характеризуется длиной волны λ . Количественная оценка может быть сделана, если проследить за изменением интенсивности в интервале длин волн. Обычно такая зависимость дается графически в координатах $I(\lambda) - \lambda$ (где I — интенсивность излучения) и называется спектром излучения.

Рентгеновское излучение состоит обычно из тормозной (со сплошным спектром) и характеристической составляющих.

1.2.1. Тормозное рентгеновское излучение

При полном торможении электрона в единичном столкновении, в виде рентгеновского излучения высвечивается энергия одного γ -кванта с максимальной частотой ν и минимальной длиной волны λ :

$$E_0 = h\nu_{max}, \quad (1.3)$$

где E_0 — энергия подлетающих к аноду электронов, кэВ; h — постоянная Планка ($6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν — частота ($\nu = c/\lambda$); c — скорость света, λ — длина волны излучения.

Только немногие из общего количества электронов, ударяющих в мишень с энергией $\bar{e}U_0$, полностью отдают ее в ходе одного взаимодействия с одним атомом и порождают один квант излучения. Гораздо чаще энергия электронов рассеивается в ходе многочисленных столкновений, поэтому генерируемые γ -кванты имеют меньшую частоту, чем это возможно в предельном случае. Поскольку уменьшение кинетической энергии в этом процессе не имеет ограничений, можно получить все величины энергий γ -квантов практически от нуля до максимальной, что дает непрерывный спектр так называемого тормозного рентгеновского излучения (рис. 1.3). Характеристики этого излучения определяются разностью потенциалов между катодом и анодом U_0 и током трубки.

Коротковолновая граница λ_{\min} тормозного спектра опреде-

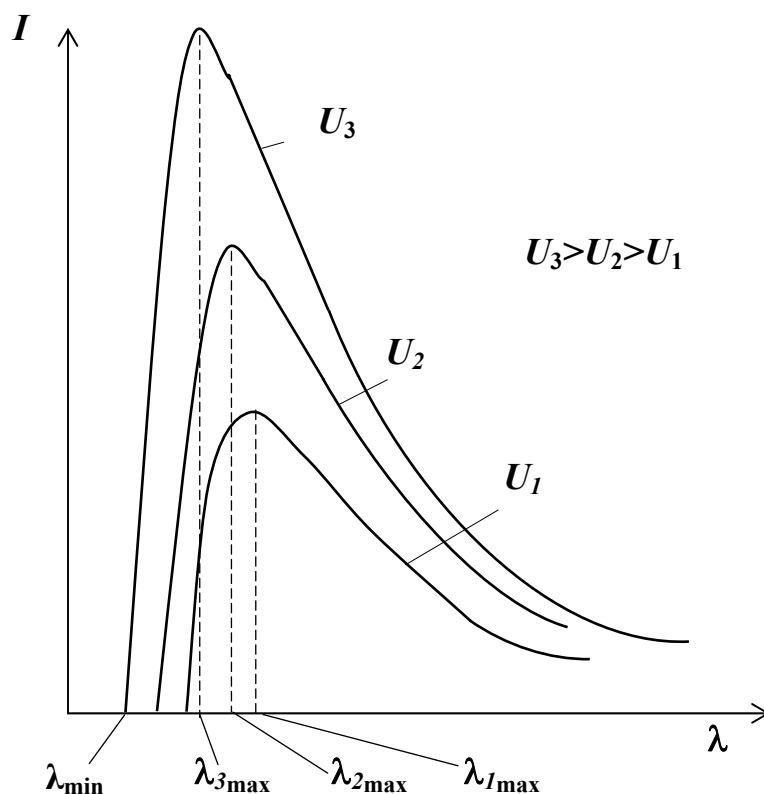


Рис. 1.3. Спектральные кривые тормозного рентгеновского излучения

ляется по максимуму преобразованной энергии одного электрона:

$$h\nu_{\max} = \bar{e}U_0, \quad (1.4)$$

где $\nu_{\max} = c / \lambda_{\min}$;

$$\lambda_{\min} = hc / \bar{e}U_0. \quad (1.5)$$

Подставив в формулу (1.5) значения физических констант, получим:

$$\lambda_{\min} = (12400 / U_0) \text{ \AA} = (1240 / U_0) \text{ нм}.$$

Максимум интенсивности в сплошном спектре приходится на участок спектра с длиной волны, в полтора раза большей, чем λ_{\min} :

$$\lambda_{\min} / \lambda_{I_{\max}} \cong 1,5.$$

С повышением напряжения на рентгеновской трубке увеличивается интенсивность непрерывного спектра, коротковолновая граница смещается в сторону коротких длин волн, возрастает скорость электронов, увеличивается число столкновений, а значит и количество γ -квантов. Максимум интенсивности сдвигается также в коротковолновую область. Величина интенсивности излучения зависит от материала анода. Чем тяжелее материал анода, тем эффективнее будет процесс торможения электронов, тем больше интенсивность:

$$I \sim z U^2 i,$$

где I — интенсивность рентгеновского излучения; z — атомный номер материала анода; U — напряжение, приложенное к рентгеновской трубке; i — сила тока, проходящего через трубку.

1.2.2. Характеристическое излучение

По мере увеличения разности потенциалов в рентгеновской трубке растет энергия летящих электронов и постепенно она становится сопоставима с энергией связи электронов внутренних

оболочек атома материала анода. Тогда электрону атома анода сообщается такая энергия, что он будет «выбит» со своей орбиты и перейдет на следующий энергетический уровень или уйдет за пределы атома. Таким образом, могут оказаться вакансии на внутренних оболочках атома. Такой ионизированный атом может находиться в возбужденном состоянии до 10^{-8} с. Поэтому сразу же начинается переход электронов с более удаленных электронных оболочек атома на уровни с низкой энергией. Этот переход сопровождается выделением энергии, соответствующей разности энергий этих энергетических уровней, в виде рентгеновского γ -кванта. Так при определенных значениях ускоряющего напряжения U_0 , характерного для данного материала анода, возникает ка-

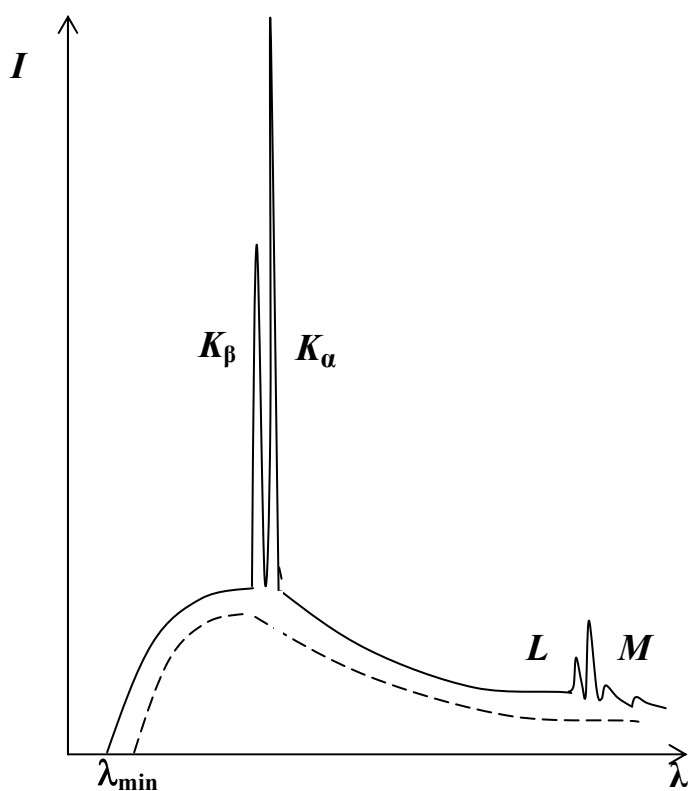


Рис. 1.4. Характеристический спектр рентгеновского излучения

чественное изменение в спектре (рис. 1.4): на фоне сплошного спектра возникает линейчатый спектр с высокой интенсивностью.

В невозбужденное состояние атом может вернуться путем заполнения образовавшейся вакансии электронами с более высоких энергетических уровней. При переходе электронов с более высоких энергетических уровней на уровни с низкой энергией, выделяется энергия в виде эмиссии рентгеновского γ -кванта с энергией, со-

ответствующей разности этих энергетических уровней.

Поскольку энергия возникающего рентгеновского кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает так называемое характеристическое рентгеновское излучение. Характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр.

1.3. ПРИРОДА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Спектр характеристического излучения состоит из нескольких групп или серий. Эти серии отличаются длинами волн и условиями возникновения.

В генерации рентгеновского излучения в диапазоне рентгеновской аналитики важную роль играют процессы торможения электронов и их переходы с некоторого энергетического уровня в электронной оболочке атома на более низкий уровень. Для понимания процессов, происходящих в электронной оболочке атома, необходимо остановиться на *модели атома Бора* (модели электронных оболочек).

Модель атома Бора описывает строение атома в виде атомного ядра, окруженного электронными оболочками (рис. 1.5): положительно заряженное ядро окружено электронами, которые вращаются в определенных областях пространства (оболочках). Электроны различных оболочек или уровней резко различаются по силе своей связи с атомным ядром, то есть они различаются по своим энергиям. При этом говорят об энергетических уровнях или энергетических оболочках. Это означает, что для того, чтобы удалить электрон самой внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия. Чтобы удалить элек-

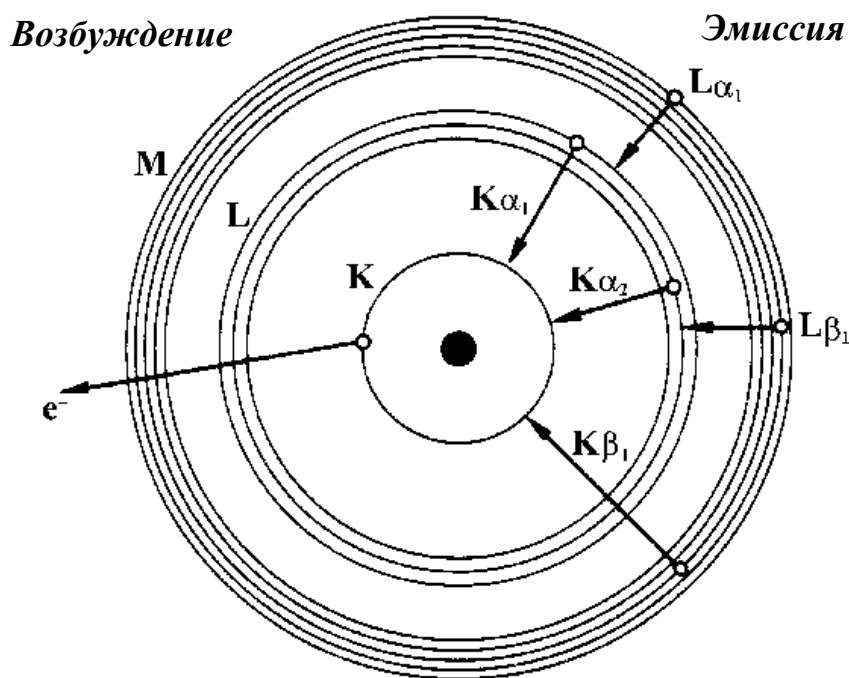


Рис. 1.5. Схема возникновения характеристического спектра рентгеновского излучения (модель Бора)

трон со второй внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия, меньшая чем та, которая необходима для удаления самых внутренних электронов. Связь электронов в атоме тем слабее, чем дальше они удалены от атомного ядра. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и, таким образом, энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также энергией связи электрона в атоме. Энергия связи электрона в атоме устанавливается, в основном, в результате определения поглощенной энергии, при которой происходит процесс поглощения атомом излучения. Поэтому в литературе очень часто встречается понятие край поглощения.

Отдельные оболочки обозначаются буквами K , L , M , N , ..., причем самая внутренняя оболочка называется K -оболочкой, следующая за ней — L -оболочкой и т. д. K -оболочка занята 2 электронами, L -оболочка имеет три подуровня и может в совокупно-

сти содержать до 8 электронов. *M*-оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов.

Каждый элемент однозначно определяется его атомным номером Z в Периодической системе элементов или по числу его электронов в нейтральном состоянии. Благодаря различному числу электронов (носителей отрицательного заряда) или числу Z положительных зарядов в атомном ядре энергии связи или энергетические уровни в каждом элементе различны и характеристичны для каждого элемента.

Пусть теперь один из электронов внутренней оболочки удален из атома в результате облучения. Образовавшаяся таким образом вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности участвующих в этом процессе энергетических уровней.

Высвободившаяся энергия или излучается в виде рентгеновских квантов, или передается другому электрону оболочки (Оже-эффект). Решающим фактом является то, что энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется характеристическим рентгеновским излучением.

K-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении *K*-оболочки; *L*-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении *L*-оболочки и т. д.

К полному обозначению рентгеновского излучения относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы α , β , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между разными оболочками и подуровнями.

Рентгеновское излучение, возникающее при электронных переходах, заканчивающихся на общем энергетическом уровне, составляют одну спектральную серию. При выбивании электрона

с K -уровня, возможен переход электронов с L -уровней (появляется K_{α} -излучение) или с M -уровней (K_{β} -излучение). (рис. 1.6). Для рентгеноструктурного анализа практическое значение имеет K -серия, как наиболее жесткая, т. е. имеющая наименьшую длину волны.

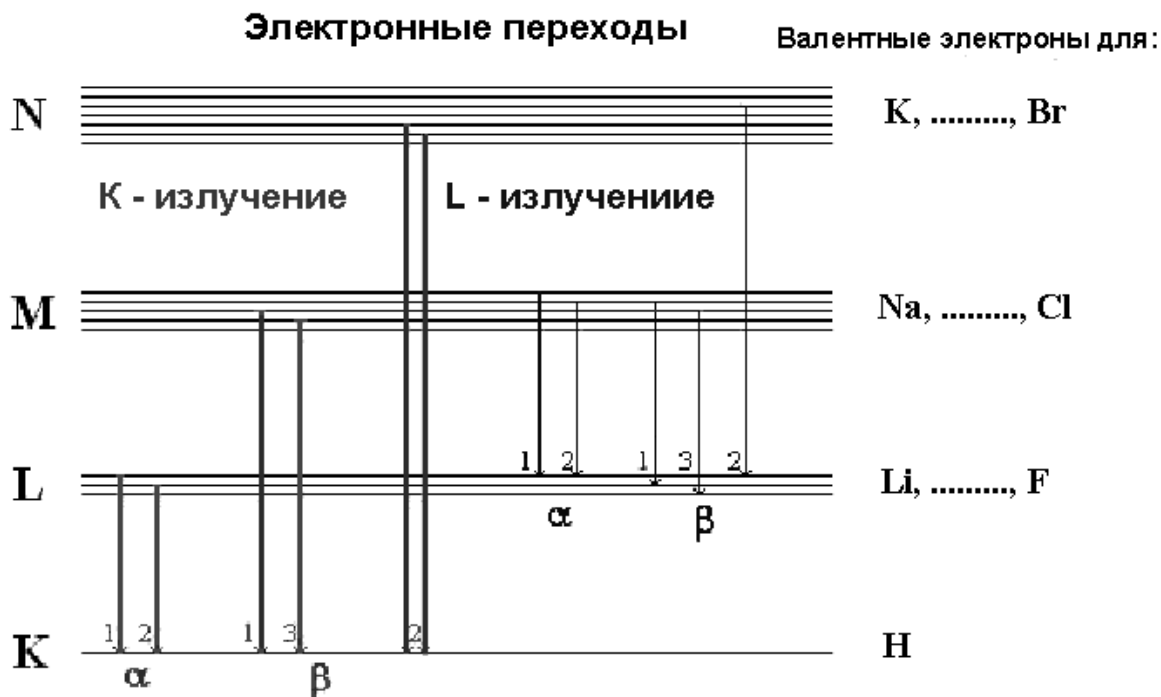


Рис. 1.6. Схема возможных электронных переходов при возникновении характеристического излучения:

$K_{\alpha 1}$ – электрон с L_{III} -подуровня в оболочке; $K_{\alpha 2}$ – электрон с L_{II} -подуровня в K -оболочке; $K_{\alpha 1,2}$ – когда обе линии не могут быть разрешены; $K_{\beta 1}$ – электрон с M -подуровня в K -оболочке; $L_{\alpha 1}$ – электрон с M -подуровня в L -оболочке.

Спектральный состав K -серии излучения: $\lambda_{\alpha 2} > \lambda_{\alpha 1} > \lambda_{\beta 1} > \lambda_{\beta 2}$.

Соотношение интенсивностей:

$$I_{\alpha 1} : I_{\alpha 2} : I_{\beta 1} : I_{\beta 2} = 100 : 50 : 20 : 5$$

Каждый элемент периодической системы обладает строго определенным характеристическим спектром. В табл. 1.1 приведены значения длин волн K -серии для некоторых элементов, наиболее часто используемых в качестве анодов в рентгеновских трубках.

Излучение любой из серий возникает только тогда, когда ускоряющее напряжение в рентгеновской трубке превышает определенное критическое значение U_0 , называемое потенциалом возбуждения, а энергия первичных электронов не меньше критической энергии возбуждения соответствующего рентгеновского уровня.

Таблица 1.1

Длины волн основных излучений

Анод	Атомный номер	U_0 , кВ	Длина волны (λ), Å			
			α_1	α_2	$\alpha_{cp.}$	β_{1-2}
Cr	24	6,0	2,28962	2,29351	2,29092	2,08480
Fe	26	7,1	1,93597	1,93991	1,93728	1,75653
Co	27	7,7	1,78892	1,79278	1,79021	1,62075
Ni	28	8,3	1,65784	1,66269	1,65910	1,50010
Cu	29	8,9	1,54050	1,54433	1,54178	1,39229
Mo	42	20,0	0,70926	0,71354	0,71069	0,63244
Ag	47	25,5	0,55936	0,56577	0,56149	0,49722

Потенциал возбуждения возрастает с увеличением атомного номера материала анода. Практически к рентгеновской трубке прикладывается напряжение, в 3–4 раза превосходящее потенциал возбуждения. Такое напряжение дает наилучшее соотношение

между интенсивностью сплошного и характеристического спектра.

2. ЯВЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПРОХОЖДЕНИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО

При прохождении рентгеновского излучения через материю происходит ослабление его интенсивности. Степень ослабления зависит как от энергии излучения, так и от химического состава поглощающего материала. Тяжелые элементы поглощают сильнее, чем легкие: свинец толщиной 1 мм поглощает испускаемые

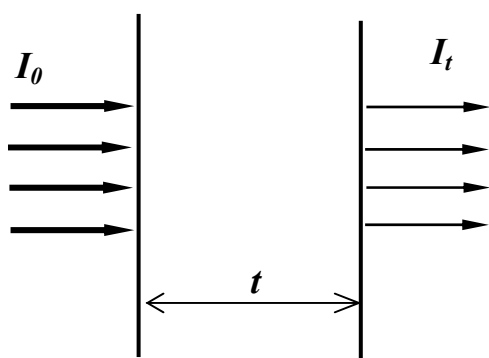


Рис. 2.1. Ослабление рентгеновского излучения веществом

при рентгеновской флуоресценции высокоэнергетические лучи полностью, а полипропилен (углеводород) толщиной 1 мм почти пронизаем для высокоэнергетического рентгеновского излучения. Рентгеновские кванты с меньшей энергией поглощаются сильнее, чем кванты с большей энергией (или меньшей длиной волны).

Эксперименты показывают, что если на пластину толщиной t падает пучок рентгеновских лучей с интенсивностью I_0 (рис. 2.1), то, пройдя эту пластину, рентгеновское излучение будет иметь меньшую интенсивность I_t .

Изменение интенсивности осуществляется по закону:

$$I_t = I_0 e^{-\mu t}, \quad (2.1)$$

где μ — некая постоянная величина, характеризующая поглоще-

ние рентгеновских лучей.

Потеря интенсивности связана с тем, что процессы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом сопровождаются затратой энергии,

1. во-первых, на так называемое истинное поглощение (вследствие превращения энергии γ -квантов в другие виды энергии), которое включает в себя:

а) ионизацию атомов и возбуждение в них флуоресцентного (вторичного) излучения,

б) образование Оже-электронов (или вторичный *фотоэффект*), когда переход в невозбужденное состояние сопровождается испусканием электрона с внешних оболочек атома;

2. во-вторых, на эффект рассеяния, вследствие изменения направления распространения лучей.

2.1. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Рассеяние рентгеновских лучей (σ) определяется рядом процессов:

а) упругое *когерентное* рассеяние — возникает при взаимодействии рентгеновских γ -квантов с электронами атомов кристалла и происходит без изменения энергии излучения. Особенности этого процесса для больших длин волн ($\lambda > 0,3 \text{ \AA}$) вполне объяснимы на основе классической термодинамики, поэтому такое рассеяние, являющееся когерентным (т. е. с одинаковой частотой и постоянной во времени разностью фаз), иногда называют «классическим». Переменное электромагнитное поле, имеющее плоский фронт волны 1 (рис. 2.2), создаваемое рентгеновским излучением 2 воздействует на заряженные частицы вещества. При этом электроны 3 приходят в колебательное движение с частотой рентгеновского излучения.

В то же время каждая колеблющаяся частица и сама явля-

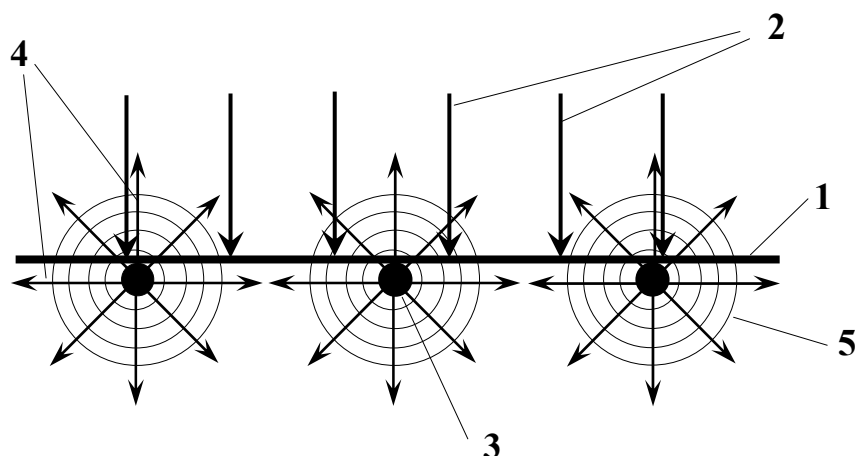


Рис. 2.2. Схема возникновения когерентного рассеяния:

- 1 — плоский фронт падающей волны рентгеновского излучения;
- 2 — падающее рентгеновское излучение; 3 — электроны вещества;
- 4 — рассеянное рентгеновское излучение;
- 5 — сферический фронт рассеянного излучения

ется точечным источником электромагнитного излучения 4 с той же частотой и сферическим фронтом электромагнитных волн 5. Взаимодействие этих фронтов 1 и 5 приводит к изменению направления излучения 2 при сохранении его когерентности. Учитывая, что каждый атом рассеивающего вещества содержит Z электронов, и рассеяние каждым электроном происходит независимо от других электронов атома, можно считать, что рассеяние, производимое одним атомом, равно сумме рассеяний всех его электронов. Между волнами, рассеянными электронами атомов, возникает определенная разность фаз. Величина этой разности фаз будет зависеть от месторасположения точечных источников. В результате периодического расположения элементов в кристаллической решетке, в определенных направлениях разность фаз оказывается кратной целому числу 2π . Это ведет к усилению интенсивности рассеянного излучения в этих направлениях.

Именно явление интерференции рассеянных лучей лежит в основе рентгеноструктурного анализа.

б) неупругое (*некогерентное*) рассеяние или эффект Комптона — рассеяние с изменением длины волны (объясняется квантовой теорией), когда взаимодействие рентгеновского кванта с электроном описывается по законам неупругого столкновения (рис. 2.3). В результате этого часть энергии передается электрону и рассеянный γ -квант имеет частоту ν_1 , меньшую начальной ν_0 . Этот вид рассеяния редко учитывают в рентгеноструктурном анализе, т. к. он имеет место для очень жесткого излучения с длиной волны $\lambda < 0,3 \text{ \AA}$ и наблюдается при прохождении лучей через вещества, содержащие легкие атомы ($Z < 15$). Энергией электронов таких атомов можно пренебречь, считая их свободными (т. к. известно, что с возрастанием атомного номера Z элемента увеличивается прочность связи электронов с ядром, а энергия кванта жесткого излучения очень высока).

Комптовское рассеяние некогерентно, и рассеянное излучение не может интерферировать.

2.2. ИСТИННОЕ (АТОМНОЕ) ПОГЛОЩЕНИЕ

Поглощение рентгеновских лучей веществом (τ) связано с явлением *внутреннего фотоэффекта*, т. е. с ионизацией атомов.

При облучении образца рентгеновским излучением из атомов поглощающего вещества могут выбиваться электроны, которым сообщается определенная кинетическая энергия. При этом возможны переходы электронов с одной орбиты на другую, что связано с образованием спектра, характерного для данного сорта

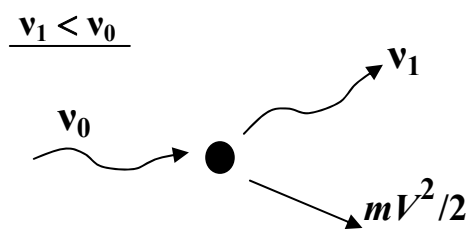


Рис. 2.3. Схема возникновения некогерентного (комптоновского) рассеяния

атомов. Т. е. образец испускает вторичное характеристическое излучение, не являющееся когерентным.

Это явление нежелательно в рентгеноструктурном анализе, поскольку дает на рентгенограмме сильный фон, что мешает качественной регистрации дифракционной картины. Однако оно используется в анализаторах *элементного* состава, где по полученному характеристическому спектру можно судить о том, атомы какого элемента содержатся в образце.

2.3. ОСНОВНОЙ ЗАКОН ПОГЛОЩЕНИЯ

Таким образом, интенсивность излучения уменьшается в направлении распространения излучения за счет процессов рассеяния и поглощения:

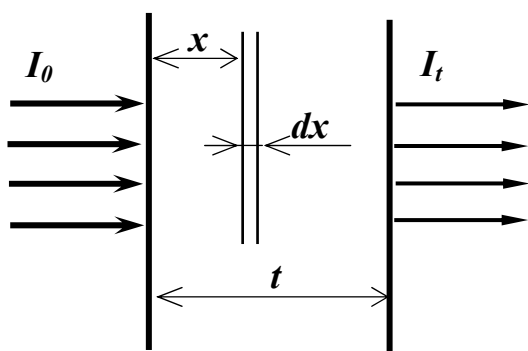


Рис. 2.4. К выводу основного закона поглощения рентгеновского излучения

$$\mu = \sigma + \tau.$$

Количественные соотношения поглощения излучения в веществе определяются основным законом поглощения: в равных толщинах одного и того же однородного вещества поглощаются равные доли излучения с одной и той же длиной волны.

Если интенсивность рентгеновского излучения обозначить через I_0 , а интенсивность его после прохождения через слой поглощающего вещества толщиной в t см через I_t , то этот закон можно выразить так:

$$\frac{I_0 - I_t}{I_0} = f(t) . \quad (2.2)$$

Для слоя малой толщины поглощенная энергия оказывается пропорциональной количеству поглощающего вещества, т. е. толщине поглощающего слоя:

$$\frac{\Delta I}{I} = -\mu \Delta t, \quad (2.3)$$

где μ — постоянная, характеризующая поглощение данного излучения в веществе на единичном пути прохождения.

Это выражение справедливо только для бесконечно тонких слоев. Чтобы определить ослабление интенсивности в слое конечной толщины, необходимо составить выражение для энергии, поглощенной бесконечно тонким слоем, и просуммировать по всей толщине пластины.

Пусть на однородную пластину толщиной t падает монохроматическое излучение интенсивностью I_0 , I_t — интенсивность излучения, прошедшего через пластину (рис. 2.4). Выделим внутри пластины слой элементарной толщины dx .

Тогда относительное уменьшение интенсивности лучей в выделенном элементарном слое определится уравнением:

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx, \quad (2.4)$$

где I — интенсивность на выделенном слое; μ — коэффициент пропорциональности.

Знак «минус» указывает на то, что интенсивность лучей, прошедших через слой вещества dx , убывает.

Общее изменение интенсивности получим, проинтегрировав это выражение:

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -\mu \int_{I_0}^{I_t} dx. \quad (2.5)$$

Отсюда

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -\mu t. \quad (2.6)$$

В окончательном виде: $I_t = I_0 e^{-\mu t}$.

Таким образом, интенсивность изменяется по экспоненциальному закону от пути прохождения излучения в веществе.

2.4. ПОНЯТИЕ О КОЭФФИЦИЕНТЕ ПОГЛОЩЕНИЯ

Различают линейный и массовый коэффициент поглощения. Коэффициент пропорциональности μ в формуле (2.4) называют *линейным* коэффициентом поглощения вещества. Он зависит от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов и от плотности ρ того материала, через который проходит излучение.

Он характеризует уменьшение интенсивности при прохождении рентгеновского излучения через слой данного вещества *единичной длины*:

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_{t=1}} \quad (2.7)$$

Размерность $[\mu] = \text{м}^{-1}$, или см^{-1} .

На рис. 2.5 изображены кривые, показывающие зависимость изменения интенсивности рентгеновского излучения от толщины поглощающего слоя веществ с различным коэффициентом поглощения.

Эффективность явлений в образце, приводящих к уменьшению интенсивности рентгеновских лучей пропорционально числу атомов на пути распространяющегося излучения. Поэтому μ зависит от:

- а) сорта атомов вещества (от атомного номера Z);
- б) от его агрегатного состояния;
- в) от длины волны излучения (чем больше λ , тем больше μ).

Способность вещества ослаблять лучи (поглощающая способность) хорошо характеризует толщина так называемого *слоя*

половинного поглощения, т. е. толщина слоя материала, на котором происходит уменьшение интенсивности рентгеновского излучения на 50 %.

Подставив в (2.2) соотношение $I_t = 0,5 I_0$ и прологарифмировав обе ее части, получим:

$$t_{0,5} = \ln 2 / \mu = 0,693 / \mu.$$

Это означает, что толщина полупоглощающего слоя пропорциональна величине, обратной коэффициенту ослабления.

Используют также значение так называемого *массового коэффициента поглощения*:

$$\mu_m = \mu / \rho, \quad (2.8)$$

где ρ — плотность вещества, г/см³; $[\mu_m] = \text{см}^2/\text{г}$.

Массовый коэффициент поглощения характеризует уменьшение интенсивности рентгеновских лучей в единице массы вещества. Поглощение сложным веществом равно сумме составляющих его элементов:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n P_i \mu_{mi}, \quad (2.9)$$

где P_i — массовая составляющая i -го вещества, $\mu_{mi} = \mu_i / \rho_i$ — массовый коэффициент ослабления i -го вещества.

Массовый коэффициент ослабления зависит лишь от атомного номера поглощающего элемента и от энергии или

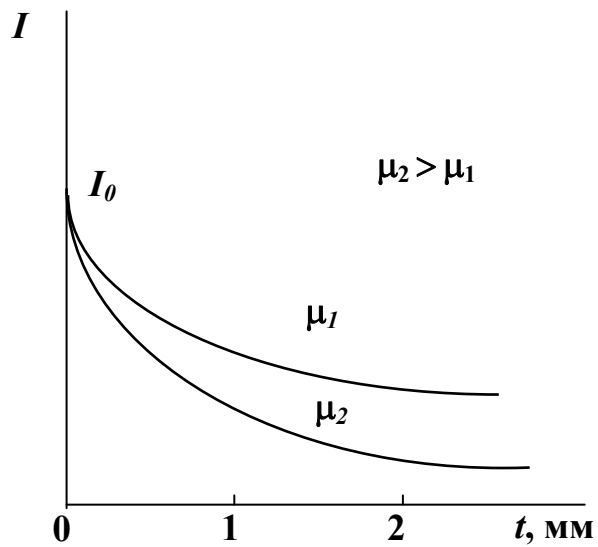


Рис. 2.5. Кривые ослабления интенсивности излучения при прохождении через вещества с разными коэффициентами ослабления

длины волны поглощаемых рентгеновских квантов.

Характерными особенностями μ_m являются:

а) его независимость от агрегатного состояния вещества.

Так, например, μ_m имеет одинаковые значения для воды, водяного пара и льда;

б) массовый коэффициент зависит от длины волны распространяющегося излучения λ ;

в) μ_m зависит от атомного номера вещества Z .

Величина массового коэффициента поглощения возрастает с увеличением λ и Z . Эта зависимость для кубического типа решетки:

$$\mu_m \sim (\lambda z)^3.$$

2.5. СЕЛЕКТИВНО-ПОГЛОЩАЮЩИЕ ФИЛЬТРЫ

Если на пути рентгеновского излучения располагать различные поглощающие материалы и измерять интенсивности излучений после прохождения через эти материалы, то можно отметить, что для каких-либо конкретных материалов зависимость изменения коэффициента поглощения излучения от длины волны излучения не является монотонной. При уменьшении длины волны первичного излучения наблюдается резкий скачок в изменении поглощающей способности материала. Схематический вид зависимости массового коэффициента ослабления от длины волны показан на рис. 2.6. Это скачкообразное увеличение степени поглощения излучения происходит тогда, когда энергия γ -квантов становится достаточной для ионизации внутренних электронных оболочек атомов. При этом возникает вторичное флуоресцентное характеристическое излучение атомов вещества.

Значения длин волн, при которых эти скачки происходят, строго определены для каждого элемента и называются краем полосы поглощения.

Так, для K -края поглощения значение соответствующей длины волны:

$$\lambda_K = 12,4 / U_0, \quad (2.10)$$

где U_0 — потенциал возбуждения электронов K -серии.

Если рентгеновский квант имеет энергию, которая соответствует энергии связи электрона в соответствующей оболочке, то возникает ситуация, когда квант полностью передает свою энергию этому электрону, и электрон удаляется из атома. Поглощение происходит скачкообразно. Кванты, энергия которых лишь незначительно меньше края поглощения, поглощаются заметно меньше.

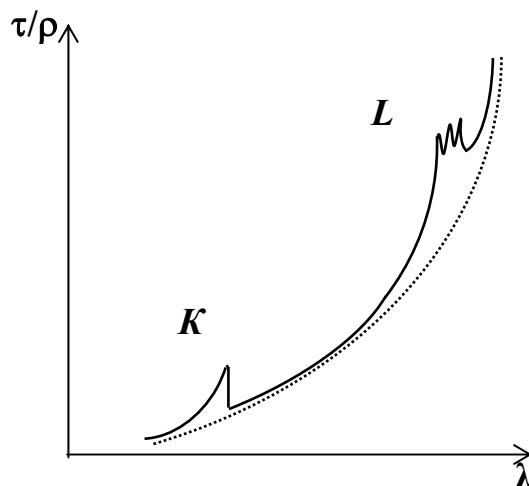


Рис. 2.6. Зависимость атомного коэффициента поглощения от длины волны

Явление K -скачка используется для фильтрации первичного излучения, а именно для отделения β -линий в спектре (рис. 2.7). При этом в качестве материала фильтра выбирают вещество, для которого K -край поглощения находится между длинами волн $\lambda_{K\beta}$ и $\lambda_{K\alpha}$ используемой рентгеновской трубки:

$$\lambda_{K\beta} < \lambda_{K\phi} < \lambda_{K\alpha}$$

В таких *селективно-поглощающих фильтрах* коэффициент поглощения K_{β} -излучения будет в несколько раз больше, чем K_{α} . Это условие выполняется, если:

$$Z_{\phi} = Z_a - 1,$$

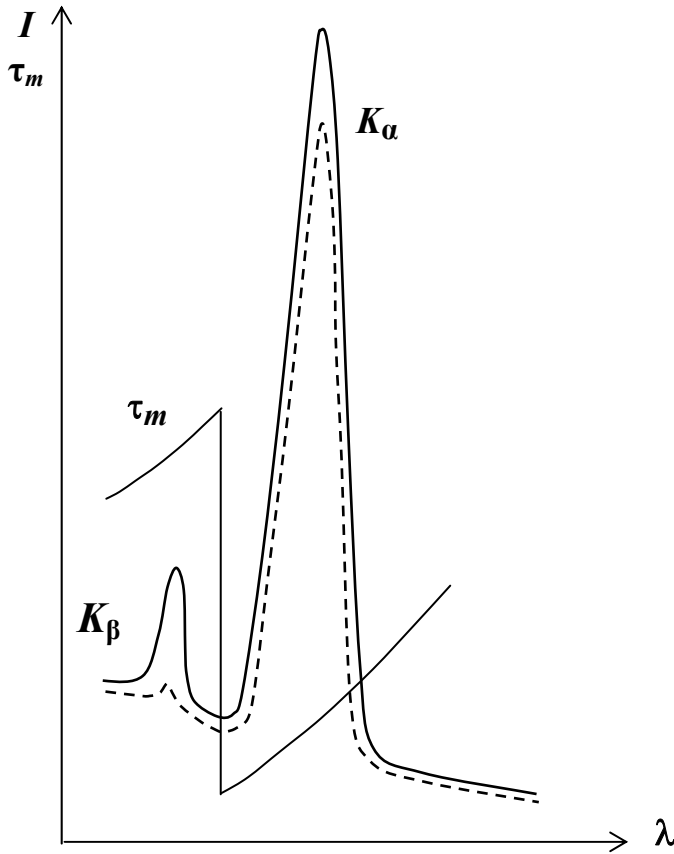


Рис. 2.7. Изменение распределения интенсивности в спектре рентгеновского излучения при прохождении его через фильтр

где Z_{ϕ} и Z_a — атомные номера материалов фильтра и анода рентгеновской трубки соответственно. Для тяжелых анодов (например, Mo):

$$Z_{\phi} = Z_a - 2.$$

Степень поглощения лучей фильтром зависит от толщины фильтра. Обычно выбирают фильтры такой толщины, чтобы после фильтрации K_{β} -линия была в 50 раз слабее K_{α} -линии.

3. СПОСОБЫ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Для регистрации рентгеновских лучей в настоящее время применяют следующие методы:

1. Фотографический метод регистрации обладает высокой чувствительностью, позволяет исследовать очень малые количества вещества. Однако к недостаткам этого метода следует отнести его трудоемкость и необходимость использования дорого-

стоящих фотоматериалов.

2. Использование детекторов (счетчиков) рентгеновского излучения. Такой метод позволяет с большой точностью измерять интенсивность рентгеновского излучения от сравнительно небольшой площади образца, определяемой шириной измерительных щелей. Этот метод широко используется в рентгеноструктурном анализе, где необходимы знание соотношения интенсивностей и анализ профилей рентгеновских максимумов.

Способ регистрации определяет и конструкцию аппаратуры для рентгеноструктурного анализа. В связи с этим все аппараты можно разделить на две большие группы:

- 1) аппараты с фотографической регистрацией;
- 2) дифрактометры с применением различных счетчиков.

3.1. ФОТОМЕТОД

Фотографическая регистрация основана на воздействии рентгеновского излучения на светочувствительный слой, покрывающий пленку. Отличие рентгеновской пленки от фотографической пленки состоит в том, что чувствительные слои толщиной по 15–25 мкм каждый наносятся на пленку с двух сторон. Эмульсия рентгеновской пленки состоит из галоидных солей серебра. Под влиянием кванта рентгеновского излучения положительные ионы серебра превращаются в нейтральные атомы. Скопления нескольких десятков атомов Ag образуют устойчивые центры скрытого изображения.

Затем следует обработка рентгеновской пленки фотореактивами.

Зерна, на которые не попало рентгеновское излучение, и в которых не образовались центры кристаллизации, растворяются, а в слое эмульсии остаются только непрозрачные зерна серебра, обуславливающие почернение негатива.

Чем больше поглотилось излучения, тем больше плотность

потемнения этих зерен.

Рентгеновская пленка имеет ряд особенностей:

1) плотность почернения убывает с уменьшением длины волны излучения;

2) эффективность регистрации рентгеновского излучения меньше, чем для видимого света, поэтому толщина слоя эмульсии должна быть больше;

3) чувствительность рентгеновской пленки обычно составляет от 6 до 50 единиц.

Повысить чувствительность рентгеновской пленки можно, увеличив размер зерна галоидных солей, но при этом снижается разрешающая способность эмульсии, так как невозможно разделить действие двух рентгеновских лучей, если они попадают в одно зерно.

3.2. РЕГИСТРАЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ СЧЕТЧИКОВ (ДЕТЕКТОРОВ)

Детекторы рентгеновского излучения позволяют измерить интенсивность излучения с точностью до долей процента. Различают различные виды счетчиков.

При измерении рентгеновских лучей используется их способность ионизировать атомы и молекулы, то есть посредством передачи энергии удалять из них электроны. В ряде материалов, используемых для детектирования рентгеновского излучения, под воздействием рентгеновских лучей возникают импульсы. Амплитуда этих импульсов пропорциональна энергии воздействующих рентгеновских квантов. Регистрируя амплитуду импульсов, получают информацию об энергии рентгеновских квантов. Число рентгеновских квантов за время измерения, например, импульсы за секунду (имп/с = импульсы за секунду, кимп/с = килоимпульсы за секунду), называется интенсивностью

излучения.

В современных рентгеновских аппаратах в основном применяются два типа детекторов: газопропорциональный счетчик и сцинтилляционный счетчик.

Ниже описаны принципы действия этих счетчиков квантов.

Рентгеновское излучение, проходя через газ (Ne, Ar, Kr, Xe), ионизирует его молекулы (выбивает фотоэлектроны из атома газа).

Эти фотоэлектроны называют первичными. Фотоэффект может сопровождаться Оже-эффектом (испусканием вторичных электронов). При столкновении положительных ионов и электронов возникает процесс их нейтрализации (носящий название процесса *рекомбинации*). Первичные и вторичные электроны, двигаясь в электрическом поле, могут сами вызывать дальнейшую ионизацию газа.

Зависимость амплитуды импульсов A от разности потенциалов ионизационного счетчика U показана на рис. 3.1.

Область I. С ростом напряжения растет амплитуда им-

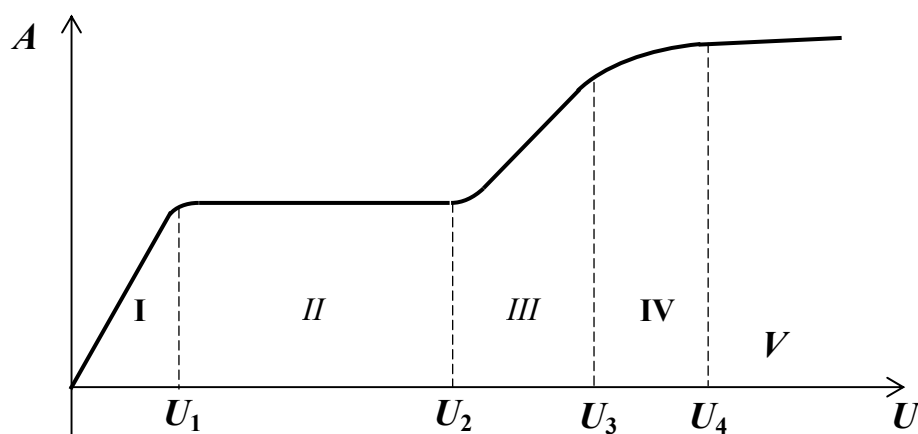


Рис. 3.1. Зависимость амплитуды импульсов A от разности потенциалов ионизационного счетчика U

пульса. Наряду с процессами ионизации идет процесс *рекомбинации*. Чем больше напряженность электрического поля, тем больше ионов и электронов достигают электродов и больше амплитуда импульсов.

Область II. При достижении напряжения равного U_1 рекомбинация не успевает происходить и все образовавшиеся ионы и электроны разряжаются. Ионизационный ток достигает *насыщения*. Амплитуда не увеличивается с ростом напряженности.

Область III. С увеличением разности потенциалов от U_2 до U_3 амплитуда растет. Поле интенсивное, электроны на пути своего свободного пробега успевают набрать энергию, достаточную для того, чтобы самим ионизировать атомы газа. Происходит явление ударной ионизации. Ионы и электроны дополнительно размножаются. Это явление называется газовым усилением. Коэффициент газового усиления линейно зависит от приложенного напряжения (*область полной пропорциональности*).

Область IV. Наблюдается нарушение линейности газового усиления (*область неполной пропорциональности*)

Область V. Наконец, при $U > U_4$ коэффициент газового усиления настолько велик, что возникает лавинный (самостоятельный) разряд между электродами — пробой. Это область *равных импульсов*, т. е. прохождению ионизирующих частиц различной энергии отвечает возникновение одинаковых импульсов тока. Амплитуда импульсов практически не зависит от напряжения, так как характеристики лавинного разряда зависят только от свойств газа.

Приборы, работающие в различных областях газового разряда, представляют собой различные счетчики рентгеновского излучения:

- 1) ионизационные счетчики работают в режиме насыщения;
- 2) пропорциональные счетчики (ионизационные счетчики, работающие в режиме полной пропорциональности);

3) газоразрядные счетчики (счетчики Гейгера) — в области равных импульсов.

Ионизационный счетчик. Это наполненный разреженным газом цилиндр с входным окном для излучения (рис. 3.2). По оси камеры установлен проволочный электрод — анод (вольфрамовая нить диаметром 0,1 мм).

Рентгеновское излучение, попадая в камеру через бериллиевое окно, вызывает ионизацию газа. Образовавшиеся положительные ионы движутся к катоду (стенки трубки), свободные электроны движутся к аноду, которым является счетный провод. Число образовавшихся электрон ионных пар пропорционально энергии рентгеновского кванта. Разность потенциалов в ионизационной камере составляет от 10 до 100 В. Чувствительность измерений ионизационным счетчиком мала, поэтому такие счетчики в настоящее время применяют только в дозиметрической аппаратуре, а также для контроля интенсивности первичного рентгеновского луча.

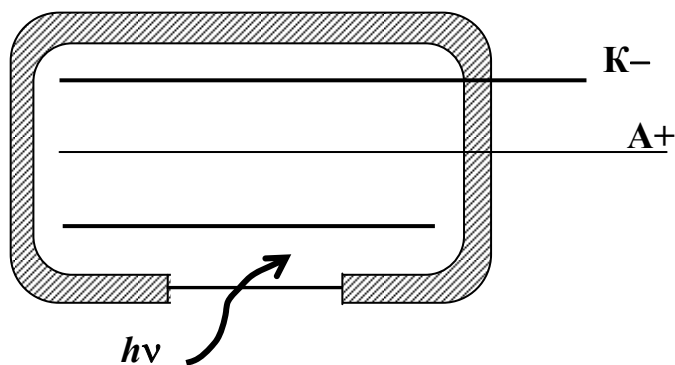


Рис. 3.2. Ионизационный счетчик

Газопропорциональный счетчик работает в области ударной ионизации (240 кэВ). Для пропорционального счетчика коэффициент усиления n равняется $10^3 - 10^6$.

Образовавшиеся первичные электроны передвигаются к счетному проводу под действием приложенного электрического поля, обладающего цилиндрической симметрией. Величина вы-

сокого напряжения на счетном проводе выбирается таким образом, чтобы электроны могли получить достаточную энергию от электрического поля вблизи счетного провода для последующей ионизации атомов и молекул газа. Один электрон может создать до 10000 вторичных электрон-ионных пар. Вторичные ионы, движущиеся к катоду, создают измеряемый сигнал. Последующая импульсная электроника вырабатывает импульсы напряжения, амплитуда которых зависит от энергии поглощенных рентгеновских квантов.

Импульсы в пропорциональном счетчике зависят от энергии ионизирующих частиц. Поэтому такой счетчик позволяет определять спектральный состав самого излучения. Достоинством таких счетчиков является практически бесконечный срок службы.

Счетчик Гейгера. Независимо от величины энергии ионизирующей частицы или кванта в счетчике возникает скачок напряжения в десятки вольт. Коэффициент газового усиления n составляет $10^6 - 10^7$.

Счетчики Гейгера имеют небольшой срок службы. Эффективность их уменьшается с уменьшением длины волны. В дифрактометрах не используется.

Одними из наиболее распространенных являются *сцинтилляционные счетчики* (рис. 3.3). Их энергетический диапазон составляет от 3 до 80 кэВ.

Сцинтилляционный счетчик (англ. *scintillation counter*), применяемый в рентгеновском анализе, состоит из кристалла иодида натрия, легированного примесью таллия — NaI(Tl). Толщина кристалла достаточно высока, чтобы поглотить все высокоэнергетические кванты, используемые в рентгеновском анализе. Энергия проникших в кристалл рентгеновских квантов постепенно передается атомам кристалла, которые, в свою очередь, излучают свет. Совокупность таких квантов света создает световую

вспышку. Световая энергия этих световых вспышек — это энер-

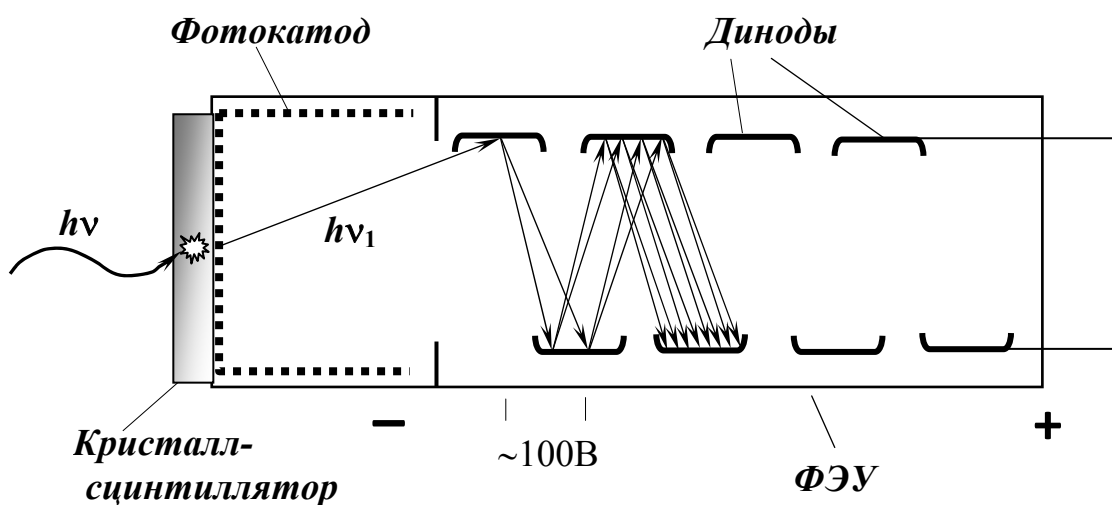


Рис. 3.3. Сцинтилляционный счетчик

гия, которая пропорциональна энергии рентгеновского кванта, отданной кристаллу. Образовавшееся световое излучение достигает фотокаатода, с поверхности которого эмитируются электроны. Эти электроны ускоряются во вторично-электронном умножителе или фотоумножителе (ФЭУ) и создают с помощью каскада динодов (10–14 штук) так называемые вторичные электроны.

На каждый ФЭУ подается напряжение 100–150 В. В каждом диноде каскада один электрон может вызвать 4–6 вторичных электронов. Электронное умножение, таким образом, составляет до 10^5 .

На выходе умножителя в результате лавинообразного процесса вырабатывается измеряемый сигнал. Амплитуда образовавшихся импульсов напряжения, как и в случае газопропорционального счетчика, пропорциональна энергии детектируемого рентгеновского кванта.

Основные характеристики счетчиков:

1. *эффективность* — отношение числа сосчитанных кван-

тов к числу квантов, попавших во входное окно детектора. Эффективность определяет чувствительность и точность измерений.

У пропорционального счетчика (и счетчика Гейгера) с увеличением длины волны эффективность увеличивается:

Для повышения эффективности регистрации коротковолнового излучения газовые счетчики наполняют тяжелыми газами: криптоном и ксеноном вместо аргона.

У сцинтилляционного счетчика эффективность почти 100 % для всего диапазона длин волн;

2. *мертвое время* — время, в течение которого детектор, зарегистрировавший квант, нечувствителен к следующему кванту.

Мертвое время пропорционального счетчика связано с временем собирания квантов, сцинтилляционных — с временем высвечивания. Однако фактически в обоих случаях это время определяется быстротой работы электронно-вычислительных устройств и равно приблизительно 1–2 мкс, счетчики Гейгера имеют на два порядка большее мертвое время.

3. *собственный фон* — определяет нижний порог измеряемой интенсивности. Для пропорционального и сцинтилляционного счетчиков нижний порог равен примерно 1 имп/с, для счетчиков Гейгера — 10 имп/с;

4. *амплитудное разрешение*.

Эта характеристика относится к сцинтилляционным и пропорциональным счетчикам (у счетчиков Гейгера амплитуда импульса не зависит от энергии зарегистрированного кванта). Так как амплитуды импульсов напряжения пропорциональны поглощенной энергии рентгеновских квантов, то эта зависимость называется также энергетическим спектром

Если бы в детектор попадало строго монохроматизированное излучение, то на выходе счетчика должна быть постоянная амплитуда импульса. На самом деле мы обычно имеем распреде-

ление по амплитудам, близкое к гауссовскому. Это объясняется тем, что уже при первичной ионизации рентгеновскими квантами с одинаковой энергией рождаются не строго постоянное число пар ионов и электронов в газонаполнителе. При регистрации монохроматизированного излучения амплитудное разрешение детектора определяется отношением полуширины распределения к амплитуде в максимуме (рис. 3.4). Очевидно, что чем уже кривая распределения амплитуд, тем лучше амплитудное разрешение детектора.

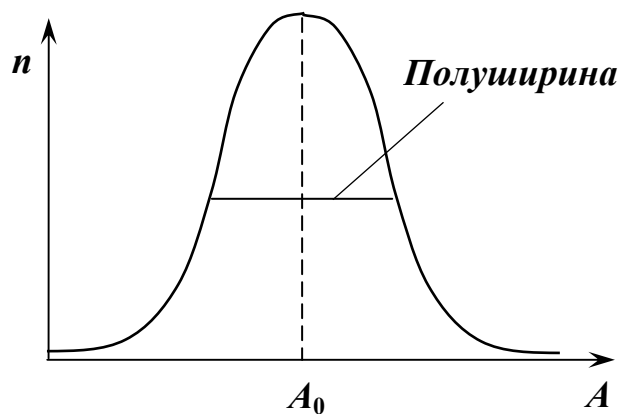


Рис. 3.4. Кривая амплитудного распределения $n(A)$, где n — число импульсов на выходе ФЭУ с амплитудой от A_0 до $A_0 \pm \delta A$.

Полуширина — это ширина распределения на половине высоты в максимальной амплитуде. Полуширина выражается в процентах и зависит от регистрируемой длины волны.

Амплитудное разрешение у пропорционального детектора приблизительно в 2 раза лучше, чем у сцинтилляционного, а у полупроводниковых счетчиков в 5 раз лучше, чем у пропорциональных.

Сравнительные характеристики детекторов, применяемых в дифрактометрах, показаны в табл. 3.1. Выбор детектора обычно зависит от решаемой задачи.

Таблица 3.1

Основные характеристики детекторов

Вид детектора	Амплитудное разрешение		Эффективность		Мертвое время	
	$\lambda_{MoK\alpha}$	$\lambda_{CuK\alpha}$	$\lambda_{MoK\alpha}$	$\lambda_{CuK\alpha}$	$\lambda_{MoK\alpha}$	$\lambda_{CuK\alpha}$
Пропорциональный	14,5 %	20,5 %	30 %	40 %	1 – 2 мкс	
Сцинтилляционный	31,2 %	40,5 %	100 %			

4. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

4.1. УРАВНЕНИЕ ВУЛЬФА–БРЭГГА

Атомная структура вещества изучается с помощью анализа картины дифракции, т. е. распределения интенсивности рассеяния объектом рассеяния излучений с достаточно малой длиной волны. При изучении кристаллической структуры дифракционные методы дают сведения о характере правильного периодического расположения частиц, образующих кристаллическую решетку, и о нарушениях этой периодичности (дефектах кристаллического строения).

Принципы формирования дифракционной картины опираются на общую теорию интерференции когерентно рассеянного излучения.

В 1913 г. профессор Московского университета Ю. В. Вульф

и английские физики отец и сын Брэгги независимо друг от друга дали простое и наглядное объяснение явления дифракции рентгеновского излучения при прохождении его через кристалл.

Кристалл можно представить состоящим из семейства параллельных плоскостей, находящихся на одинаковом расстоянии d друг от друга. Достаточно рассмотреть интерференцию лучей, рассеянных соседними плоскостями.

Кристаллы состоят из периодически расположенных атомов (молекул), которые составляют кристаллическую решетку. При таком расположении частиц можно выделить плоскости различного направления, которые называются плоскостями кристаллической решетки. Все плоскости, параллельные плоскости кристаллической решетки, тоже являются таковыми. Они равноудалены друг от друга на определенное расстояние. Это расстояние называется межплоскостным расстоянием d .

Если параллельно идущие монохроматические рентгеновские лучи падают под некоторым углом скольжения Θ на плоскость кристаллической решетки, то каждая расположенная на ней частица действует как центр рассеяния и эмитирует вторичную волну. Все вторичные волны собираются вместе в отраженную волну. Происходит отражение излучения от атомных плоскостей под тем же углом Θ (рис. 4.1). То же самое происходит на параллельных плоскостях кристаллической решетки, потому что в пределах межплоскостного расстояния d рентгеновские волны поглощаются очень слабо. Проходя через кристалл, излучение отражается от параллельных атомных плоскостей. Отраженные под тем же углом Θ они будут интерферировать друг с другом, т. е. усиливать или ослаблять друг друга, в зависимости от разности хода D между ними:

$$D = PM_3 + M_3Q = a + b.$$

Из рис. 4.1 следует, что: $a = b = d \sin\Theta$,

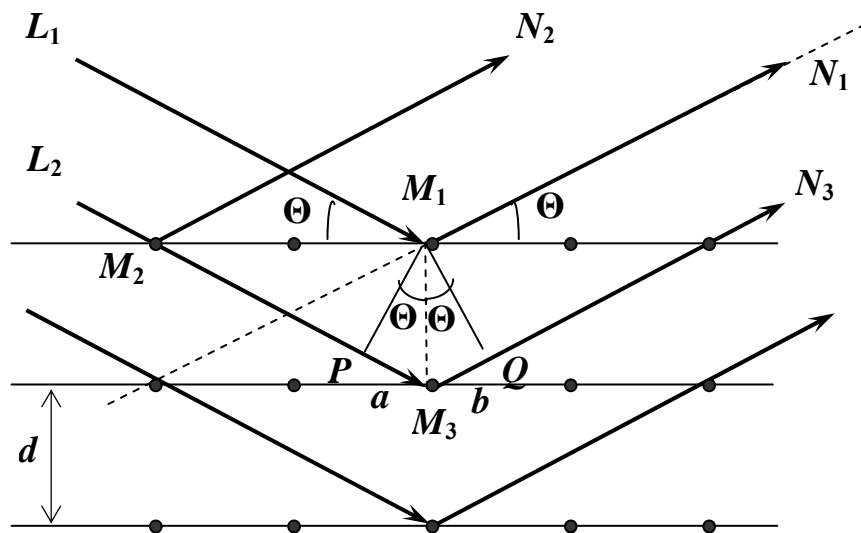


Рис. 4.1. К выводу формулы Вульфа-Брегга

L_1, L_2 – монохроматическое рентгеновское излучение с длиной волны λ ; M_1, M_2 – центры рассеивания на пути распространения излучения;
 N_1, N_2, N_3 – дифрагированные волны

где: a — разность хода в направлении распространения;
 b — разность хода в направлении рассеивания;
 d — межплоскостное расстояние.

Разность хода волн N_1 и N_2 , отраженных от одной и той же плоскости, равна нулю, т. е. эти лучи находятся в одной фазе. Волны, отраженные разными атомными плоскостями в одном и том же направлении, имеют одинаковую амплитуду и для любых соседних плоскостей характеризуются одинаковой разностью фаз. Для их взаимного усиления необходимо, чтобы совпадали фазы лучей, рассеянных этими плоскостями, т. е. разность хода D должна быть равна или кратна длине волны:

$$D = n \lambda.$$

Таким образом, условие дифракции рентгеновских лучей будет выполняться только при условии, когда разность хода рентгеновских лучей, рассеянных соседними атомными плоско-

стями кристалла, содержит целое число длин волн:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \quad (4.1)$$

где $n = 1, 2, \dots$ — количество длин волн, укладывающихся в разность хода лучей при отражении от параллельных атомных плоскостей.

Для определенной длины волны и определенного межплоскостного расстояния это равенство выполняется только при заданном угле, который называется брэгговским углом.

На рис. 4.2 наглядно показано условие отражения Брэгга для порядков отражения $n = 1, 2, 3$.

Формула (4.1) носит название уравнения Вульфа–Брэгга и описывает условие дифракции.

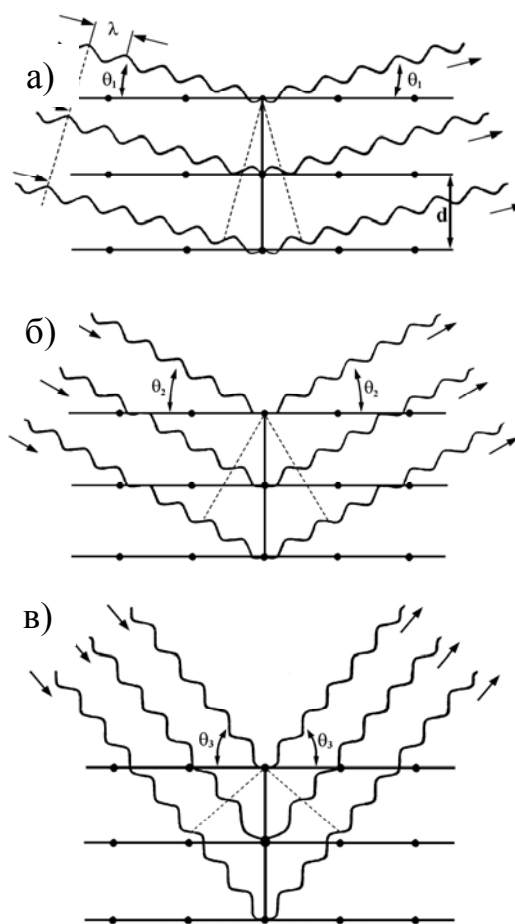


Рис. 4.2. Выполнение условия дифракции в кристалле

- а - Отражение 1-го порядка: $\lambda = 2d \sin \Theta_1$
- б - Отражение 2-го порядка: $2\lambda = 2d \sin \Theta_2$
- в - Отражение 3-го порядка: $3\lambda = 2d \sin \Theta_3$

4.2. УРАВНЕНИЯ ДИФРАКЦИИ ЛАУЭ

Условие дифракции рентгеновского излучения справедливо, если рассматривать рассеяние в *кинематическом* приближении:

1) пренебрегать взаимодействием рассеянных волн с падающей волной и ослаблением первичного излучения из-за рассеяния;

- 2) рассматривать только однократное рассеяние;
- 3) пренебрегать поглощением в кристалле как падающей, так и рассеянной волн.

Допущения оправданы, если рассеивает кристалл малого объема и (или) с малой рассеивающей способностью центров.

Если же рассеивающая способность центров велика или рассеивает достаточно совершенный кристалл большого размера, то нельзя пренебречь взаимодействием падающего и рассеянного излучений. Это взаимодействие учитывается *динамической* теорией. В результате такого взаимодействия происходит ослабление интенсивности интерференционных максимумов по сравнению с той величиной, которая дается расчетом в кинематическом приближении.

Предположим, что кристалл имеет форму параллелепипеда. Направим на него монохроматическое излучение.

Под действием электромагнитной волны рентгеновского излучения электроны атомов (которые мы считаем сосредоточенными в узлах кристаллической решетки) приходят в колебательное движение. В результате такого колебательного движения электроны становятся источниками сферических волн, длина которых совпадает с длиной волны первичного излучения. Волны, излучаемые различными атомами, интерферируют: гасят друг друга в одних направлениях и усиливают в других.

При установлении количественной связи между длиной волны рентгеновского излучения, характеристиками межатомных расстояний и направлением дифракционных лучей сначала рассмотрим:

- 1) интерференцию излучения, рассеянного одним рядом атомов;
- 2) интерференцию излучения, рассеянного атомной плоскостью;
- 3) интерференцию излучения, рассеянного трехмерным кри-

сталлом.

4.2.1. Одномерное рассеяние рентгеновского излучения на центрах рассеивания вдоль направления рассеивания

Условия взаимного усиления волн могут быть определены из геометрических построений (рис. 4.3), с помощью которых можно определить разность хода лучей, дифрагированных двумя соседними атомами.

Пусть на атомы кристаллической решетки, расположенные на одной прямой, направлена плоская волна монохроматического рентгеновского излучения под углом α_0 . Очевидно, что условие интерференции рассеянных этими атомами лучей те же, что и в случае обычной дифракционной решетки. Необходимо и достаточно, чтобы разность хода в направлении распространения и рассеивания лучей, идущих от каждой пары соседних атомов, содержала целое число длин волн:

$$a (\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda, \quad (4.2)$$

где h — некое целое число, называемое порядком отражения (или порядком дифракции).

Уравнение (4.2) представляет собой уравнение конуса с осью, проходящей вдоль ряда атомов. Таким образом, излучение, падающее на атомный ряд под углом α_0 , рассеивается во всех направлениях, для которых направляющий

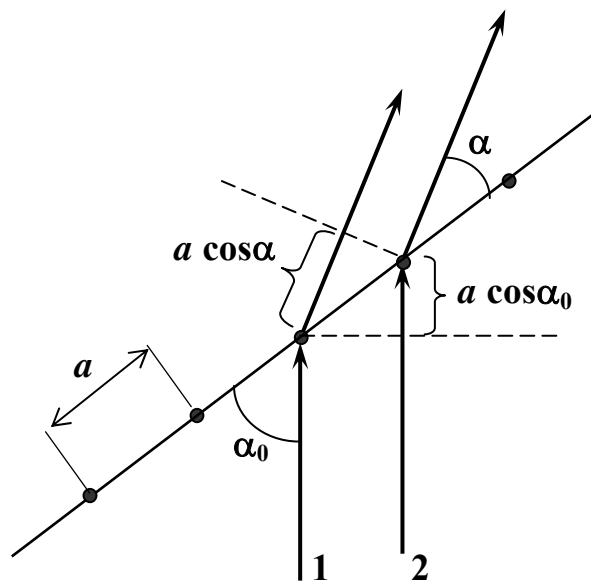


Рис. 4.3. Рассеяние рентгеновского излучения центрами рассеивания, расположенными вдоль одной прямой

угол равен одному из возможных значений α . Если мы имеем дело с периодически повторяющимися прямыми, то рассеянные лучи образуют систему коаксиальных (вложенных друг в друга) конусов, общей осью которых является направление атомного ряда (рис. 4.4). Каждый конус соответствует определенному (положительному или отрицательному) значению порядка дифракции h . Если порядок дифракции $h=0$, то получим нулевой порядок отражения; если $h=1$, то имеем первый порядок отражения; если $h=2$ — второй порядок и т. д.

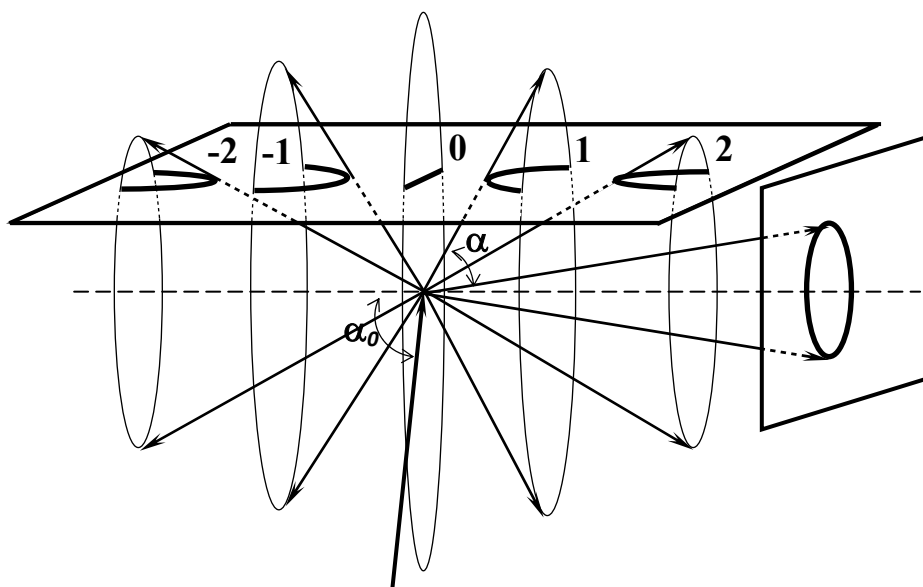


Рис. 4.4. Дифракционные конусы для линейного ряда рассеивающих центров

Следами конусов на плоскости, параллельной атомному ряду рассеивающих центров, являются гиперболы $-2; -1; 0; +1; +2$ и т. д., а на плоскости, перпендикулярной ряду — окружности.

4.2.2. Рассеяние рентгеновского излучения двухмерной решеткой — атомной сеткой

Атомную плоскость можно представить как систему пересекающихся атомных рядов, отстоящих один от другого на рас-

стояниях соответственно a и b (рис. 4.5). Лучи, рассеянные каждым из этих рядов, идут по конусам, удовлетворяющих условию (4.2). В направлении a падающий луч характеризуется величинами: α , α_0 , в направлении b — β , β_0 .

Получаем два условия отражения:

$$\begin{cases} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda \end{cases} \quad (4.3)$$

Необходимо одновременное выполнение этих двух условий. Геометрически — это линии пересечения с плоскостью двух конусообразных систем (две системы гипербол). Точки пересечения гипербол на плоскости соответствуют максимальной интенсивности рассеивающего излучения (рис. 4.6).

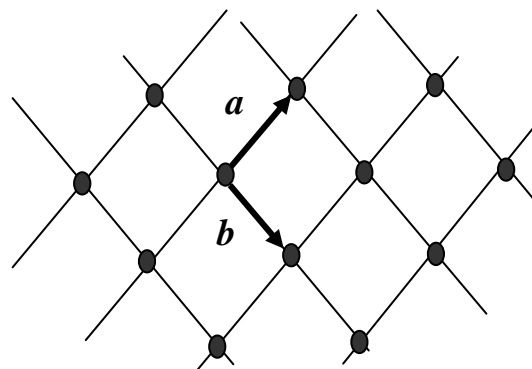


Рис. 4.5. Атомная плоскость с центрами рассеяния

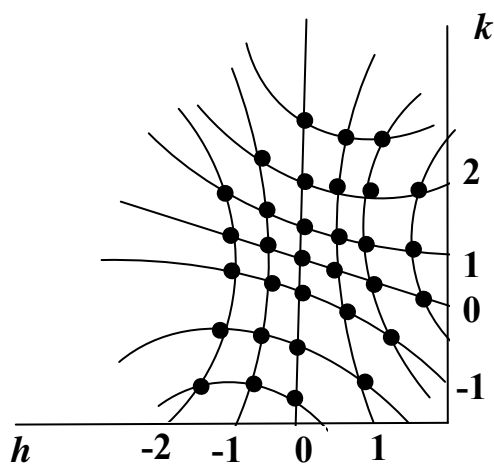


Рис. 4.6. Дифракционная картина, возникающая при рассеянии рентгеновских лучей двухмерной системой рассеивающих центров

4.2.3. Рассеяние пространственной (трехмерной) решеткой

Для трехмерной кристаллической решетки система уравнений содержит уже три условия отражения лучей:

$$\begin{cases} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda. \end{cases} \quad (4.4)$$

Третье уравнение в системе характеризует дифракцию рентгеновских лучей вдоль третьего направления регулярного расположения атомов с межатомным расстоянием c .

Уравнения (4.4) называются *уравнениями дифракции Лауэ*.

Геометрически — это отдельные точки пересечения трех конусообразных систем, и только лучи, проходящие через эти точки, обладают максимальной интенсивностью.

Целочисленные коэффициенты пропорциональности h , k , l можно назвать *индексами направления* дифрагированного пучка.

В рентгеноструктурном анализе обычно пользуются понятием *индексов интерференции HKL*. В отличие от *индексов Миллера* (hkl), они не заключаются в круглые скобки.

Для того чтобы понять, что это такое, введем понятие плоскости интерференции.

Если порядок отражения n включить в значение межплоскостного расстояния: $d_{HKL} = d_{hkl}/n$, то можно записать:

$$\lambda = 2d_{HKL} \sin\Theta.$$

Величина d_{HKL} имеет простой смысл — при действии порядка отражения n между кристаллографическими плоскостями (hkl) можно вообразить так называемые «плоскости интерференции» с уменьшенными в n раз межплоскостными расстояниями.

Индексы интерференции HKL связаны с индексами Милле-

ра: $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$.

Таким образом, коэффициент n в формуле Вульфа–Брэгга — порядок дифракции от каких-либо плоскостей — аналогичен первому порядку дифракции от воображаемых плоскостей (плоскостей интерференции) с межплоскостными расстояниями в n раз меньше. Первому порядку дифракции присваиваются те же индексы, что и отражающей плоскости. Например, отражение первого порядка от плоскости (110) записывается как 110, второй порядок отражения записывается уже как 220, т. е. индексы плоскости умножаются на коэффициент $n=2$. Третий порядок записывается соответственно как 330 и т. д.

Как было сказано выше, принятые при выводе основных уравнений дифракции упрощения, не вносят изменения в вычисленную геометрию расположения дифракционных максимумов, но сказываются на их интенсивности.

4.3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ МАКСИМУМОВ

Чтобы рассчитать рассеивающую способность кристалла необходимо:

- 1) рассчитать рассеивающую способность отдельных атомов;
- 2) определить рассеивающую способность элементарной ячейки, т. е. необходимо просуммировать рассеянные излучения от каждого центра с учетом амплитуды и фаз.

4.3.1. Атомный фактор интенсивности

При выводе формул, описывающих условия дифракции, предполагалось, что атомы представляют собой математические точки, и электроны атомов сосредоточены в этих точках — узлах решетки. Это позволяло считать, что суммарная амплитуда волн,

рассеянных атомом, равна сумме амплитуд волн, рассеянных отдельными электронами данного атома. Но поскольку атом имеет размеры, сравнимые с длиной волны рентгеновского излучения, волны, рассеянные различными электронами, будут отличаться по фазе. Это приводит к частичному уменьшению интенсивности рассеяния излучения. Амплитуда волны рассеянной атомом в каком-либо направлении Θ будет меньше суммарной амплитуды волн, рассеянных всеми электронами.

Способность атома рассеивать рентгеновское излучение выражается с помощью функции атомного рассеяния. *Атомная амплитуда* f (или функция атомного рассеяния) равна отношению амплитуды волны, рассеянной одним атомом к амплитуде волны, рассеянной одним свободным электроном:

$$f = A_{\text{ат}} / A_{\text{эл}} . \quad (4.5)$$

Вклад, вносимый в атомную функцию рассеяния электронами разных оболочек, различен. Причем это различие растет с увеличением $\sin\Theta/\lambda$. Для больших углов Θ основное участие в рассеянии принимают ближайšie к ядру (внутренние) электроны. Внешние (валентные) электроны дают заметный вклад в рассеяние только под малыми углами рассеяния. Поэтому интенсивности отражений с большими значениями индексов h, k, l будут ниже по сравнению с теми, для которых h, k, l невелики. Значение f очень мало меняется при образовании химических соединений из атомов отдельных элементов.

Атомная амплитуда зависит от:

- а) длины волны λ ;
- б) порядкового номера элемента Z ;
- в) угла рассеяния Θ (уменьшается с ростом Θ , а при $\Theta \rightarrow 0$ стремится к Z) (рис. 4.7).

Функции атомного рассеяния можно определить экспериментально по рентгенограммам поликристаллов. Известно, что

выражение для интенсивности линий рентгенограммы одноатомного кристалла можно записать в виде:

$$I \left(\frac{\sin\Theta}{\lambda} \right) = I_0 C \left(\frac{\sin\Theta}{\lambda} \right) f^2, \quad (4.6)$$

где $C(\sin\Theta/\lambda)$ — коэффициент, который можно вычислить для каждой линии рентгенограммы; I_0 — интенсивность падающего излучения; f — атомный множитель атомов данного кристалла.

Если измерить интенсивность дифракционных линий в абсолютных единицах, то для значений $\sin\Theta/\lambda$, при которых возникают дифракционные максимумы, можно найти значение f . Проведя через полученные таким образом экспериментальные точки плавную кривую, получим всю f -кривую. Однако, чтобы перейти к теоретической f_0 -кривой, надо ввести поправку на температурный множитель.

Интенсивность излучения, рассеянного атомом, пропорциональна квадрату атомной функции рассеяния f^2 (или *атомному множителю интенсивности*).

4.3.2. Температурный множитель

Электроны атомов находятся в тепловом движении вместе с атомами и молекулами вещества. Тепловые колебания приводят к смещению атомов из узлов идеальной решетки. Значит, появляется разность фаз между лучами, что ведет к уменьшению ампли-

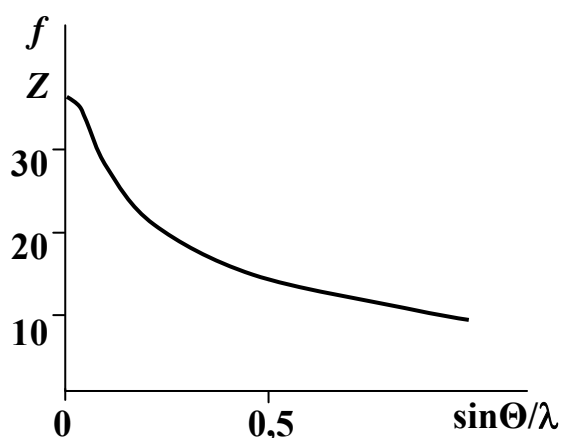


Рис. 4.7. Функция атомного рассеяния одноэлектронного атома

туды и интенсивности дифракционных максимумов. Учет тепловых колебаний производится введением температурного множителя:

$$I_t/I_0 = \exp(-2M) = \exp(-B \sin^2\Theta/\lambda^2), \quad (4.7)$$

где I_0 – интенсивность отраженного излучения, вычисленная без учета влияния тепловых колебаний; I_t – истинная интенсивность; B — коэффициент, пропорциональный квадрату амплитуд колебаний атомов и для данного вещества зависит от:

- а) температуры;
- б) силы связей между атомами.

Температурный множитель включается в формулу структурного фактора.

4.3.3. Структурный фактор интенсивности

До сих пор мы рассматривали рассеяние рентгеновских лучей для случая *примитивных решеток*, в узлах которых расположены одинаковые атомы (рис. 4.8, а).

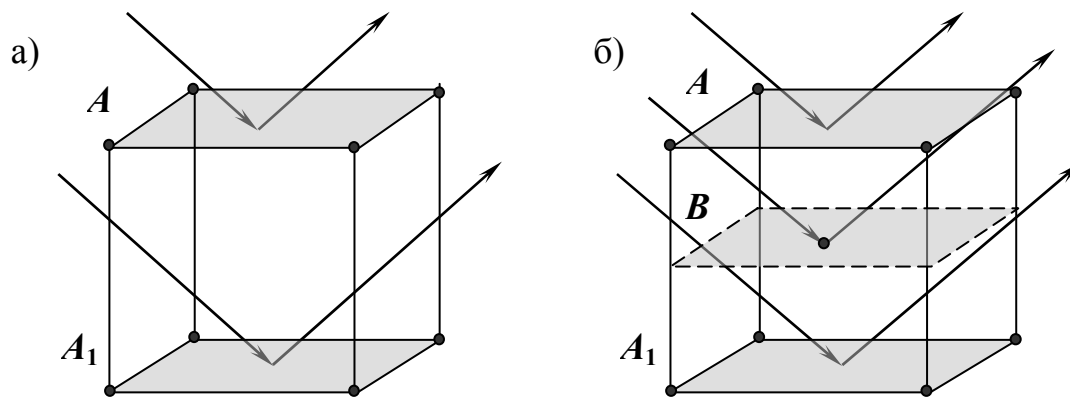


Рис. 4.8. Рассеяние рентгеновского излучения примитивной (а) и объемно-центрированной (б) решетками

Плоскости A и A_1 — плоскости типа (001). Для первого порядка отражения от этих плоскостей разность хода лучей равна

одной длине волны.

Второго порядка отражения нет, так как внутри элементарной ячейки нет центров рассеяния.

Сложную решетку можно рассматривать как совокупность примитивных, вставленных друг в друга (т. е. смещенных друг относительно друга) решеток. Дифракционная картина от сложной решетки будет представлять собой результат интерференции лучей, рассеянных отдельными примитивными решетками.

Фактор интенсивности, обусловленный расположением атомов или ионов в ячейке, называется *структурным фактором*. Рассеивающая способность элементарной ячейки называется структурной амплитудой — $F(HKL)$. Однако экспериментально может быть определена только интенсивность, а не амплитуда рассеянных волн. Поэтому при определении интенсивности учитывают, так называемый, *структурный множитель*, равный квадрату структурной амплитуды $|F|^2$, и характеризующий интенсивность рассеянного ячейкой излучения.

Для нахождения рассеивающей способности ячейки необходимо просуммировать рассеивающие способности каждого атома при условии, что каждый атом рассеивает пропорционально своему атомному фактору. При этом необходимо учитывать относительные разности фаз атомов, рассеивающих излучение, которые зависят от их координат в ячейке.

Таким образом, структурный фактор связывает интенсивность отражений от кристалла с положениями атомов в элементарной ячейке, т. е. он является функцией координат $\{x_j, y_j, z_j\}$ атомов, входящих в состав элементарной ячейки, и индексов отражений hkl :

$$|F_{hkl}|^2 = \left| \sum_{j=1}^N f_j \cos [2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2 + \left| \sum_{j=1}^N f_j \sin [2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2 \quad (4.8)$$

Примеры рассчитанных величин структурных множителей

для некоторых простейших решеток:

А) В случае *объемно-центрированной решетки* (рис. 4.8.б) базис записывается в виде:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} .$$

Если все атомы одинаковы (т. е. их рассеивающие способности равны — $f_1=f_2=f$), и, учитывая их координаты, получим:

$$|F_{hkl}|^2 = 4f^2 ,$$

а структурная амплитуда:

$$F = 2f ,$$

если сумма индексов — четное число: $H+K+L=2n$.

Если $H+K+L=2n\pm 1$, т. е. нечетное число, то $F=0$, $|F_{hkl}|^2=0$

Первый порядок отражения получается, когда разность хода лучей, рассеянных плоскостями A и A_1 , равна одной длине волны.

Разность хода между плоскостями A и B — $\lambda/2$. Если рассеивающая способность плоскостей A и B одинакова, то лучи, отраженные от «промежуточных» плоскостей, полностью погасят лучи, идущие от основных плоскостей. В этом случае первый порядок отражения будет отсутствовать.

Отражение (в том случае, если все атомы в решетке одной природы) возможно от плоскостей (110), (200), (211), (220) и т. д.

Б) Структура типа CsCl:

Отличие данной структуры заключается в том, что рассеивающие способности узлов, находящихся в вершинах элементарной ячейки и в центре ее объема, различны.

Если рассеивающая способность плоскостей A и B различна, то полного гашения не будет происходить (будет только ослабление интенсивности).

Базис: Cs — (000); Cl — ($1/2$ $1/2$ $1/2$).

Принимая $f \approx Z$, где Z — атомный номер, получим, что при четной сумме $(H+K+L)=2n$,

$$|F_{hkl}|^2 \approx (Z_{Cs} + Z_{Cl})^2,$$

а при нечетной $(H+K+L)=2n\pm 1$,

$$|F_{hkl}|^2 \approx (Z_{Cs} - Z_{Cl})^2.$$

Если рассеивающие способности атомов обоих сортов близки, т. е. близки их порядковые номера, то структурный множитель для отражения с нечетной суммой индексов во много раз меньше, чем для отражения с четной суммой.

В) Гранецентрированная решетка:

Базис гранецентрированной решетки имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Если все индексы H, K, L одновременно четные, или все нечетные (причем 0 считается четным числом), и атомы имеют одну природу, то:

$$|F_{hkl}|^2 = 16f^2, \quad F = 4f.$$

Если индексы НКL имеют различную четность, то $F=0$, $|F_{hkl}|^2=0$

Таким образом, для ГЦК-решетки будут наблюдаться отражения с индексами 111, 200, 220, 311 и т. д.

Г) Гексагональная плотноупакованная решетка:

В зависимости от четности индексов дифракции H, K, L возможны следующие варианты:

1. При значении $L=2n$ и соблюдении условия $(2H+K) = 3m$, где n и m — целые числа:

$$|F_{hkl}|^2 = 4f^2, \quad F = \pm 2f.$$

2. При значении $L=2n$ и соблюдении условия $(2H+K) = 3m \pm 1$,

$$|F_{hkl}|^2 = f^2 \quad F = \pm f.$$

3. При значении $L=2n+1$ и соблюдении условия $(2H+K)=3n \pm 1$,

$$|F_{hkl}|^2 = 3f^2, \quad F = \pm \sqrt{3}f.$$

Для ГПУ-структуры характерно отсутствие дифракционных максимумов типа 111, 115, 117, 333 и т. д.

На основании условий погасания, также можно определить структурные амплитуды и индексы дифракции для сложных решеток.

Возможные типы погасаний для разных элементов симметрии даются обычно в справочниках.

4.3.4. Угловые факторы

В поликристаллическом материале с хаотическим расположением кристаллитов вероятность нахождения в отражающем положении плоскостей зависит от брегговского угла Θ .

Эта зависимость учитывается множителем *Лоренца*:

$$L(\Theta) = \frac{1}{\sin^2 \Theta \cdot \cos \Theta}, \quad (4.9)$$

Кроме того, надо учитывать, что при рассеянии рентгеновского излучения происходит его частичная поляризация. Интенсивность

рассеяния будет максимальна в направлении падающего излучения, и минимальна — в направлении нормальном (рис. 4.9). Эта зависимость описывается фактором поляризации *Томпсона*:

$$P(\Theta) = 1 + \cos^2 2\Theta, \quad (4.10)$$

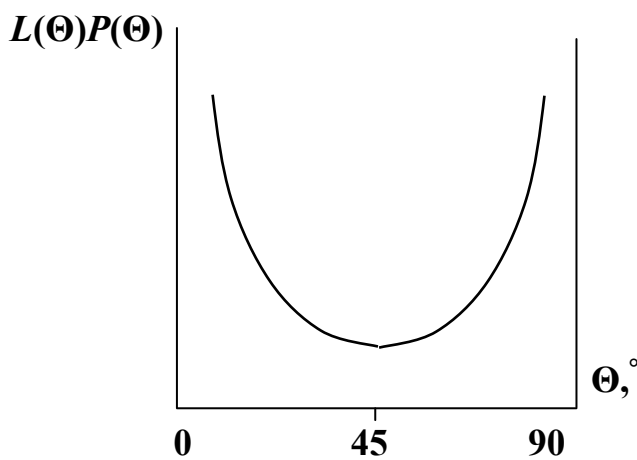


Рис. 4.9. Зависимость углового фактора от Θ

Обычно эти два множителя комбинируют в так называемый угловой фактор интенсивности:

$$L(\Theta)P(\Theta) = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cdot \cos \Theta} . \quad (4.11)$$

4.3.5. Фактор поглощения

Фактор поглощения $A(\mu) < 1$ и учитывает изменение интенсивности в результате поглощения рентгеновского излучения в кристалле.

Он зависит от:

- а) формы кристалла;
- б) химического состава образца;
- в) угла дифракции Θ .

Для плоского массивного образца угловым фактором можно пренебречь и фактор поглощения будет постоянным для всех углов:

$$A = 0,5\mu^{-1} . \quad (4.12)$$

4.3.6. Фактор повторяемости

Интенсивность отражения от порошкового образца зависит от числа кристаллических частиц, которые находятся в отражающем положении, а это зависит от симметрии кристалла. Фактор повторяемости p учитывает число эквивалентных плоскостей данного типа $\{hkl\}$ в кристалле, для которых квадратичная форма $(1/d^2)$ имеет одинаковое значение. Он не зависит от угла Θ . Значения p для кубических кристаллов представлены в табл. 4.1:

Таблица 4.1

$H00$	HHH	$HH0$	$HK0$	HHl	HKL
6	8	12	24	24	48

Для кристаллов более низкой сингонии множитель повторяемости имеет меньшие значения.

5. ПРИНЦИПЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

В зависимости от вида исследуемого образца и характера используемого излучения для получения дифракционной картины можно выделить следующие методы рентгеноструктурного анализа:

- 1) съемка неподвижного монокристаллического объекта с использованием сплошного спектра рентгеновского излучения;
- 2) съемка вращающегося (или качающегося) монокристалла в параллельном пучке монохроматического (характеристического) излучения — метод вращения;
- 3) съемка поликристаллического образца в параллельном пучке монохроматического (характеристического) излучения — метод порошка или метод Дебая–Шеррера.

5.1. ПОНЯТИЕ ОБ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

Для решения ряда задач удобно заменить условия дифракции Лауэ, определяющие направления главных максимумов, одной формулой, если выразить их не через пространственную решетку, а через решетку, обратную данной. Т. е. кристаллическая решетка может быть описана в дифракционном пространстве, характеризующимся некой обратной решеткой.

Если элементарные трансляционные вектора прямой решетки обозначить за $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$ (рис. 5.1), тогда для любого узла прямой решетки с координатами u, v, w , будет определяться радиус-вектор:

$$\bar{r}_{uvw} = u \cdot \bar{a} + v \cdot \bar{b} + w \cdot \bar{c} . \quad (5.1)$$

Если $\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*$ — базисные вектора для узла обратной решетки с координатами h, k, l , то радиус-вектор обратной решетки:

$$\bar{r}_{hkl}^* = h \cdot \bar{a}^* + k \cdot \bar{b}^* + l \cdot \bar{c}^* . \quad (5.2)$$

Связь между базисом прямой и обратной решеток можно выразить через ориентационные и размерные соотношения.

Ориентационные соотношения заключаются в том, что каждый базисный вектор обратной решетки ортогонален двум неоднородным векторам прямой решетки (\bar{a}^* перпендикулярен \bar{b} и \bar{c} ; \bar{b}^* перпендикулярен \bar{a} и \bar{c} ; \bar{c}^* перпендикулярен \bar{b} и \bar{a}):

$$\bar{a}^* = \bar{b} \times \bar{c}; \quad \bar{b}^* = \bar{a} \times \bar{c}; \quad \bar{c}^* = \bar{a} \times \bar{b}.$$

Тогда:

$$\bar{a}^* \cdot \bar{b} = \bar{a}^* \cdot \bar{c} = \bar{b}^* \cdot \bar{a} = \dots = 0 . \quad (5.3)$$

Размерные соотношения вытекают из условия одновременной ориентировки одноименных базисов прямой и обратной решеток (скалярные произведения одноименных векторов равны единице):

$$\bar{a}^* \cdot \bar{a} = \bar{b}^* \cdot \bar{b} = \bar{c}^* \cdot \bar{c} = 1 . \quad (5.4)$$

Пользуясь этими соотношениями, можно вывести общее метрическое соотношение:

$$|\bar{r}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}} . \quad (5.5)$$

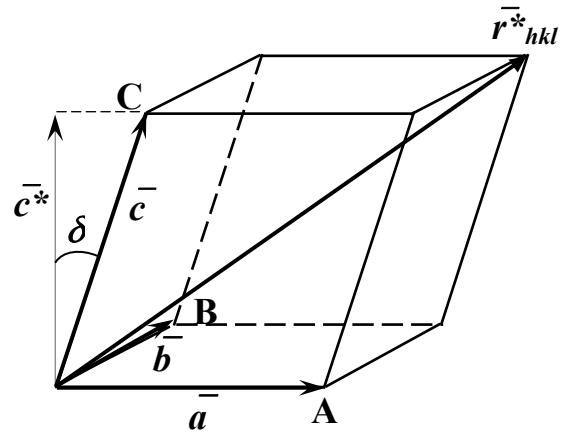


Рис. 5.1. Элементарная ячейка решетки кристалла

5.2. УСЛОВИЯ ДИФРАКЦИИ В ТЕРМИНАХ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА

Допустим, рассеивающие центры расположены вдоль прямой (рис. 5.2). Вектор \vec{r} — вектор, соединяющий один центр с другим. Направим рентгеновское монохроматическое излучение на эти центры:

\vec{S}_0 — вектор единичной длины по направлению падающего излучения с длиной волны λ ; \vec{S} — единичный вектор рассеянного излучения.

Разность хода лучей:

$$X = \vec{r} \cdot \vec{S} - \vec{r} \cdot \vec{S}_0 = \vec{r} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0).$$

Условие конструктивной интерференции будет выполняться, если разность хода лучей равна целому числу длин волн, а относительная разность фаз лучей φ будет кратна 2π .

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} X = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0) \vec{r}.$$

Тогда:

$$\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = \frac{\varphi}{2\pi} \cdot \frac{1}{\vec{r}}.$$

Отсюда получим условие дифракции:

$$\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = \vec{r}_{hkl}^* \tag{5.6}$$

Если в направлении \vec{S}_0 направлено монохроматическое излучение с длиной волны λ , то в направлении \vec{S} будет наблюдаться максимум дифрагированного излучения порядка hkl только при выполнении условия (5.6), где \vec{r}_{hkl}^* — радиус-вектор обратной решетки в узел с координатами hkl .

Из условия (5.6) следует, что:

$$\bar{S} - \bar{S}_0 = \bar{r}^*_{hkl} \cdot \lambda$$

Переходя к терминам прямого пространства (рис. 5.3):

$$\bar{S} - \bar{S}_0 = 2 \sin \Theta$$

Следовательно:

$$2 \sin \Theta = \bar{r}^*_{hkl} \sin \Theta$$

Учитывая соотношение (5.5), получаем уравнение дифракции Вульфа–Брегга:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = \lambda \tag{5.7}$$

Если умножить правую и левую часть соотношения (5.6) на параметр решетки a , и воспользовавшись выражением (5.2), получим:

$$\frac{a(\bar{S} - \bar{S}_0)}{\lambda} = \bar{a} \cdot \bar{r}^*_{hkl} = \bar{a} (h \cdot \bar{a}^* + k \cdot \bar{b}^* + l \cdot \bar{c}^*)$$

Учитывая условия (5.3) и (5.4), получим:

$$\bar{a} (\bar{S} - \bar{S}_0) = h\lambda \tag{5.8}$$

где h — целые числа (0, 1, 2, ...).

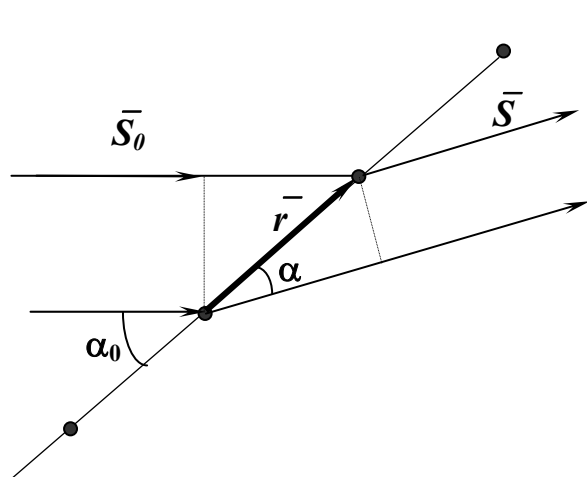


Рис. 5.2. Рассеяние рентгеновского излучения на отдельных центрах рассеяния

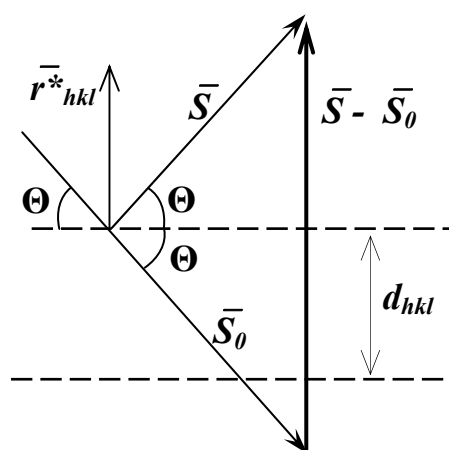


Рис. 5.3. Векторное изображение явления дифракции рентгеновского излучения

Из рис. 5.1 следует, что: $\bar{S}_0 = \bar{a} \cos \alpha_0$; $\bar{S} = \bar{a} \cos \alpha$.
Следовательно:

$$a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda. \quad (5.9)$$

А это есть уравнение дифракции Лауэ.

Таким образом показана связь между условиями дифракции в прямом и обратном пространстве.

5.3. ГРАФИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО УРАВНЕНИЯ. ПОСТРОЕНИЕ ЭВАЛЬДА

Дифракционная картина, полученная при прохождении рентгеновского излучения через кристалл, представляет собой отдельные рефлексы, определенным образом расположенные относительно следа первичного пучка.

Графическое изображение условий дифракции было предложено Эвальдом. Для этого в обратном пространстве кристалла строится сфера (Эвальда или сфера отражений) с радиусом $1/\lambda$, где λ — длина волны монохроматического излучения (рис. 5.4). Эта сфера должна пройти хотя бы через один узел обратной решетки.

Линия направления падающего пучка задается вектором \bar{S}_0/λ , проведенным из центра сферы в узел. Конец этого вектора принимается за начало координат в обратном пространстве — узел [000]. Если сфера отражений пересекает какой-либо еще узел, например P с координатами $[hkl]$, то возможно появление дифракционного максимума, т. к. выполняется интерференционное уравнение:

$$\bar{r}_{hkl}^* = \frac{\bar{S} - \bar{S}_0}{\lambda}. \quad (5.10)$$

Таким образом, для наблюдения отражений от плоскости

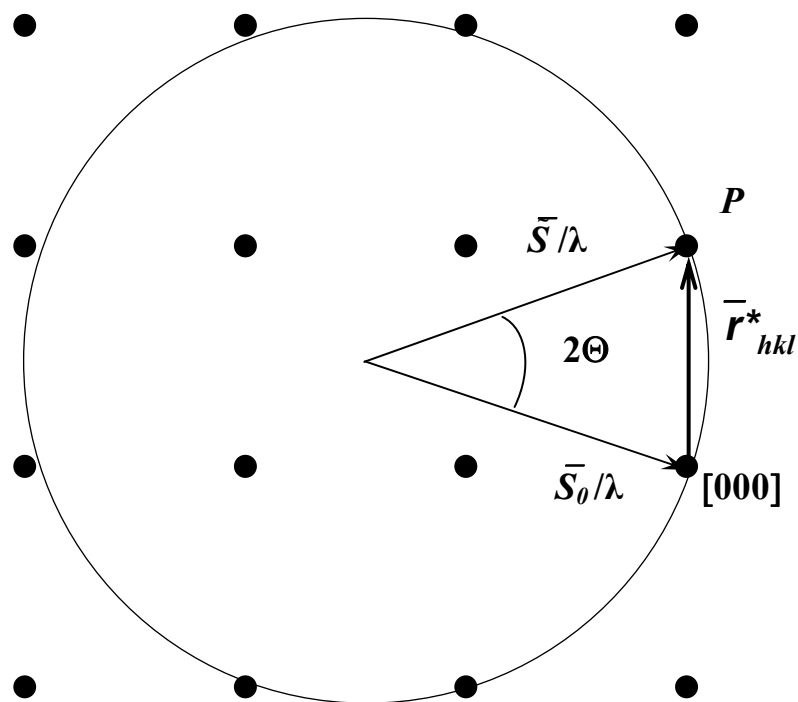


Рис. 5.4. Построение Эвальда

необходимым и достаточным является условие, когда соответствующий узел обратной решетки находится на поверхности сферы Эвальда.

Для получения дифракционной картины используются следующие методы.

5.3.1. Метод Лауэ

Получение дифракционной картины от неподвижного монокристалла возможно при использовании непрерывного ($\lambda = \text{var}$) спектра излучения.

Как известно, непрерывный спектр рентгеновских излучения имеет эффективную (длинноволновую) и коротковолновую границы (см. главу 1.2.1), где λ_0 определяется напряжением на рентгеновской трубке, а максимальная длина волны $\lambda_{\text{эф}}$ определяется из условий поглощения.

В пространстве обратной решетки длинноволновой границе

соответствует сфера Эвальда с наименьшим радиусом (сфера с центром в точке 1), сфера с наибольшим радиусом (сфера 2) соответствует коротковолновой границе (рис. 5.5).

Между λ_0 и $\lambda_{\text{эф}}$ есть все остальные промежуточные значения

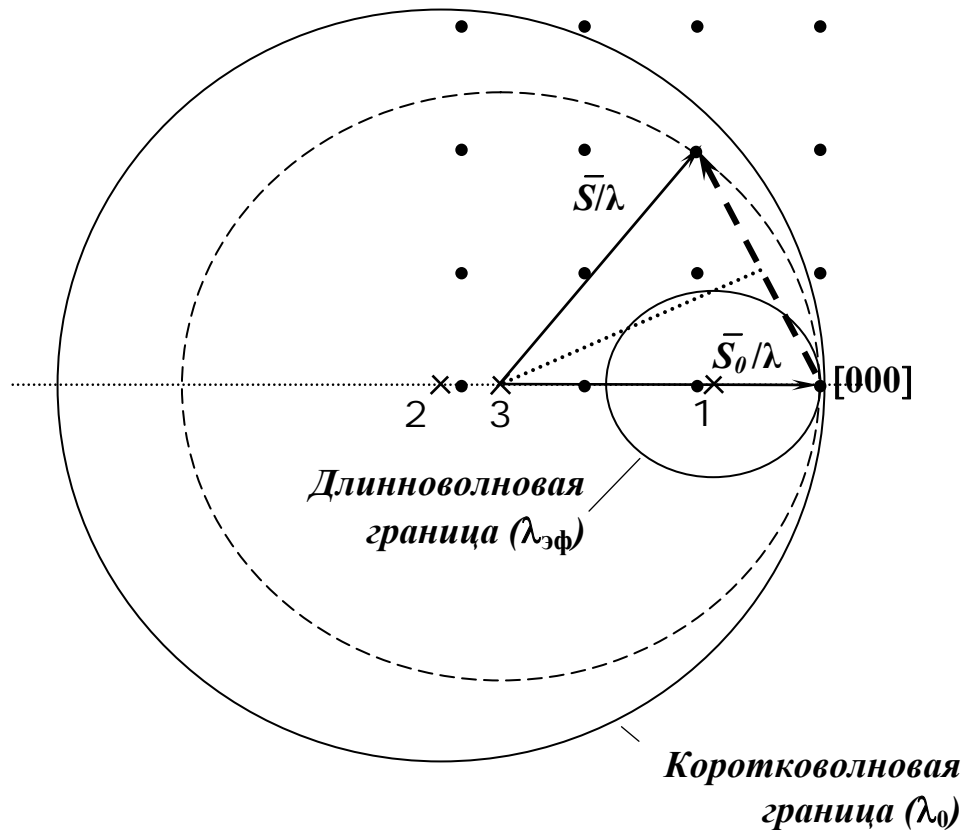


Рис. 5.5. Построение Эвальда для метода Лауэ

длин волн. Следовательно, существует полное заполнение пространства сферами Эвальда в объеме между наибольшей и минимальной сферами. Все эти сферы касаются начального узла [000], а их центры лежат в направлении первичного пучка S_0 .

Любой из узлов обратной решетки, находящийся в пространстве между ограничивающими сферами, оказывается на одной из непрерывного набора сфер отражения, что отвечает условию возникновения дифракционного максимума в направлении \bar{S} .

Направление любого максимума определяется очень просто: из начального узла проводят вектор обратной решетки в соответствующий узел. Из средней по длине вектора точки восстанавливают к нему перпендикуляр до пересечения с линией направления первичного пучка. Полученная точка является центром сферы отражения, пересекающей наш узел (на рис. 5.5 это сфера 3). Соединив эту точку с узлом обратной решетки, получим направление дифракционного максимума.

5.3.2. Метод вращения

Дифракционная картина от монокристалла при использовании монохроматического излучения ($\lambda = \text{const}$), может быть получена при вращении его вокруг какого-либо кристаллографического направления (ориентация = var).

Первичный пучок при этом, как правило, направляют нормально к оси вращения, а рентгенограмму регистрируют на фотопленке, размещенной по цилиндрической поверхности кассеты, расположенной вокруг кристалла. Ось кассеты совпадает с осью вращения кристалла.

Если кристалл вращается, то вместе с ним вращается обратная решетка вокруг параллельной оси. При этом узлы обратной решетки выходят на сферу Эвальда — в отражающее положение — поочередно (рис. 5.6). На цилиндрической пленке возникают рефлекссы, симметрично расположенные относительно следа от центрального пучка и находящиеся на линейных траекториях (слоевых линиях) (рис. 5.7). Плоскости кристалла, параллельные оси вращения, дают рефлекссы, расположенные на нулевой слоевой линии (на экваториальной линии пленки). Первую слоевую линию составляют отражения от плоскостей типа $(1kl)$ — выше нулевой линии, типа $(\bar{1}kl)$ — ниже нулевой линии и т. д.

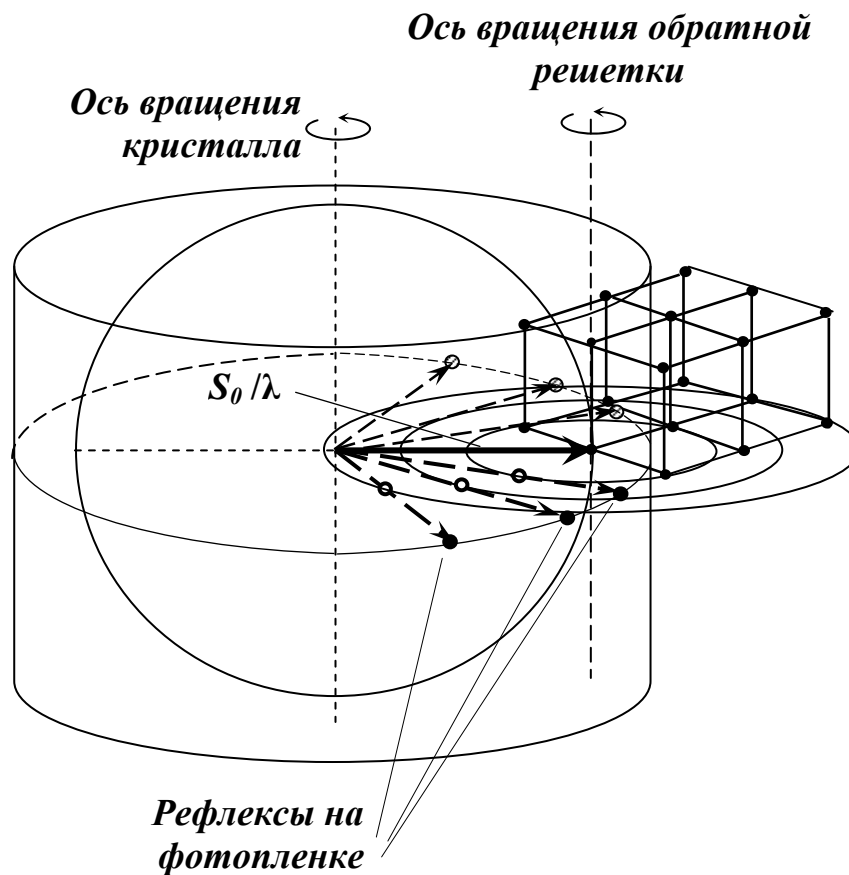


Рис. 5.6. Построение Эвальда для метода вращения

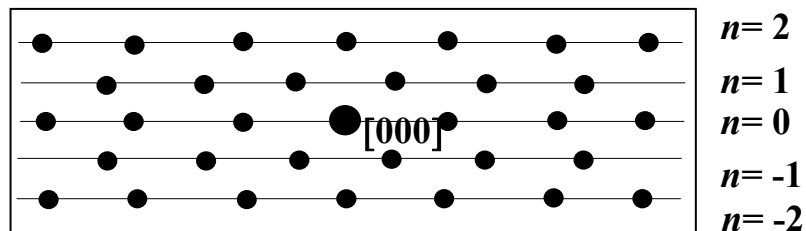


Рис. 5.7. Слойные линии на рентгенограмме вращения

5.3.3. Изображение поликристалла в обратном пространстве. Метод порошка

В методе порошка объект представляет собой *поликристалл* с хаотично ориентированными кристаллитами или кристаллический порошок. Для получения рентгенограмм используется мо-

нохроматическое (*характеристическое*) излучение ($\lambda = \text{const}$).

Для получения рентгенограмм используется монохроматическое (*характеристическое*) излучение ($\lambda = \text{const}$). Метод порошка используется для получения дифракционной картины от *поликристаллических* веществ в виде порошка или массивного образца. Он является основным методом исследования технических материалов и широко применяется на практике. Иногда этот метод называют *методом Дебая–Шеррера*. Обратная решетка поликристалла представляет собой ряд концентрических сфер с радиусами, характеризующими все возможные значения векторов обратной решетки (рис. 5.8) и с центром в нулевом узле. Векторы обратной решетки имеют различную ориентировку, но равную длину $1/d_{HKL}$. Поэтому для поликристалла узлы определенного

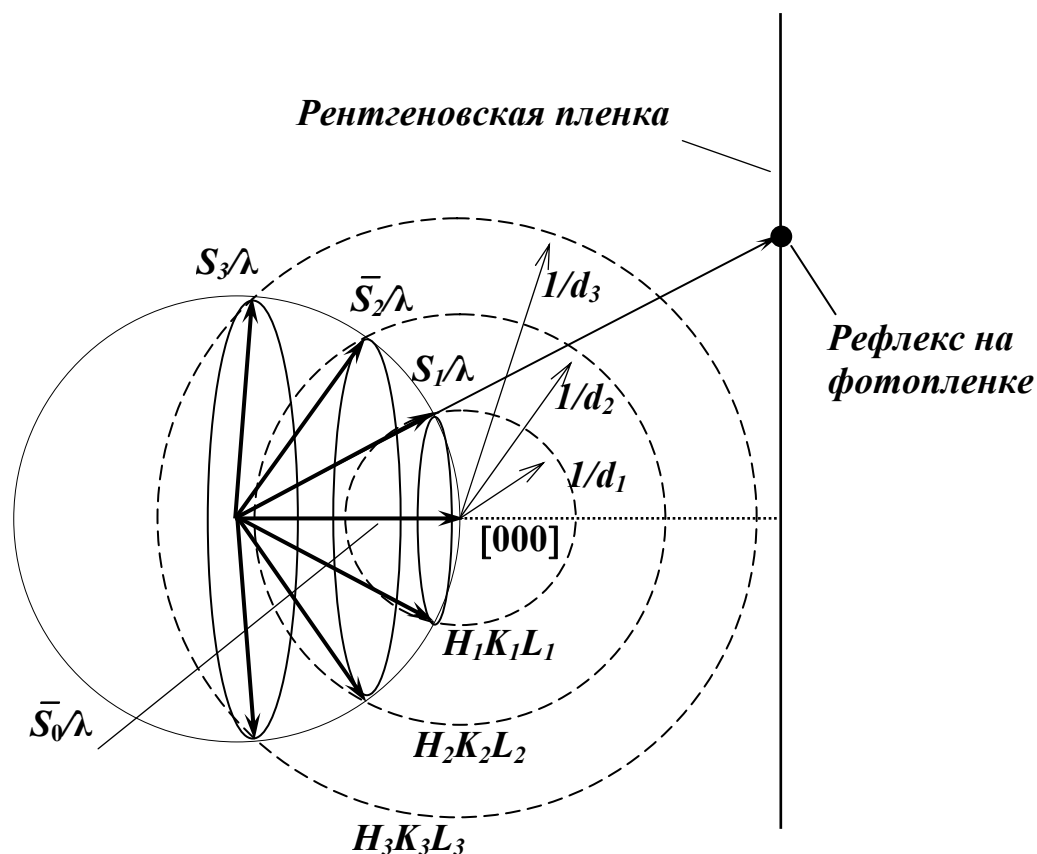


Рис. 5.8. Построение Эвальда для поликристаллического образца

типа (концы векторов) располагаются на сфере с определенной постоянной плотностью. Эти сферы называются *сферами положения*. Моделью в обратном пространстве для поликристалла является семейство сфер положений, заполненные узлами того или иного типа. При пересечении каждой сферы положений со сферой Эвальда, на поверхности сферы отражений оказываются узлы обратной решетки, расположенные по окружности. При этом возникает пучок дифрагированного излучения в направлении образующей конической поверхности с углом раствора 4Θ .

6. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКТОМЕТРИЯ

Основным преимуществом этого способа является возможность непосредственного получения количественной информации об интенсивности рентгеновских отражений и о распределении интенсивностей с помощью *счетчиков* рентгеновского излучения. Это позволяет решать задачи качественного и количественного фазового анализа. Дифрактометры (приборы для регистрации рентгеновской дифракционной картины с помощью счетчиков) практически незаменимы для анализа профиля интенсивности дифракционной линии. Это необходимо при исследовании дефектов кристаллического строения и микродеформаций, при нахождении преимущественной ориентировки и т. д. Применение дифрактометров повышает точность и чувствительность измерений. Для выполнения расчетов и управления экспериментом современные дифрактометры снабжаются ЭВМ и соответствующим набором программ.

Счетчик (детектор) регистрирует в каждый момент времени интенсивность дифракции в узком угловом интервале. Таким образом, вся дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, как в фотометоде. Поэтому интенсивность первичного пучка должна быть достаточно большой и ста-

бильной во времени, а схема фокусировки должна увеличивать интенсивность во время регистрации. В дифрактометрах используют схемы фокусировки по Брэггу–Брентано (для плоского образца) или по Зееману–Болину (образец изогнут по дуге фокусирующей окружности). Более распространена схема по Брэггу–Брентано, так как она конструктивно проще и позволяет вращать образец в собственной плоскости для устранения эффекта крупнозернистости. По такой схеме работают установки типа ДРОН (дифрактометры рентгеновские общего назначения). Геометрически фокусировка осуществляется в *гониометре* (рис. 6.1).

Источник излучения и приемные щели счетчика располагаются на окружности гониометра радиусом R_g , в центре которой

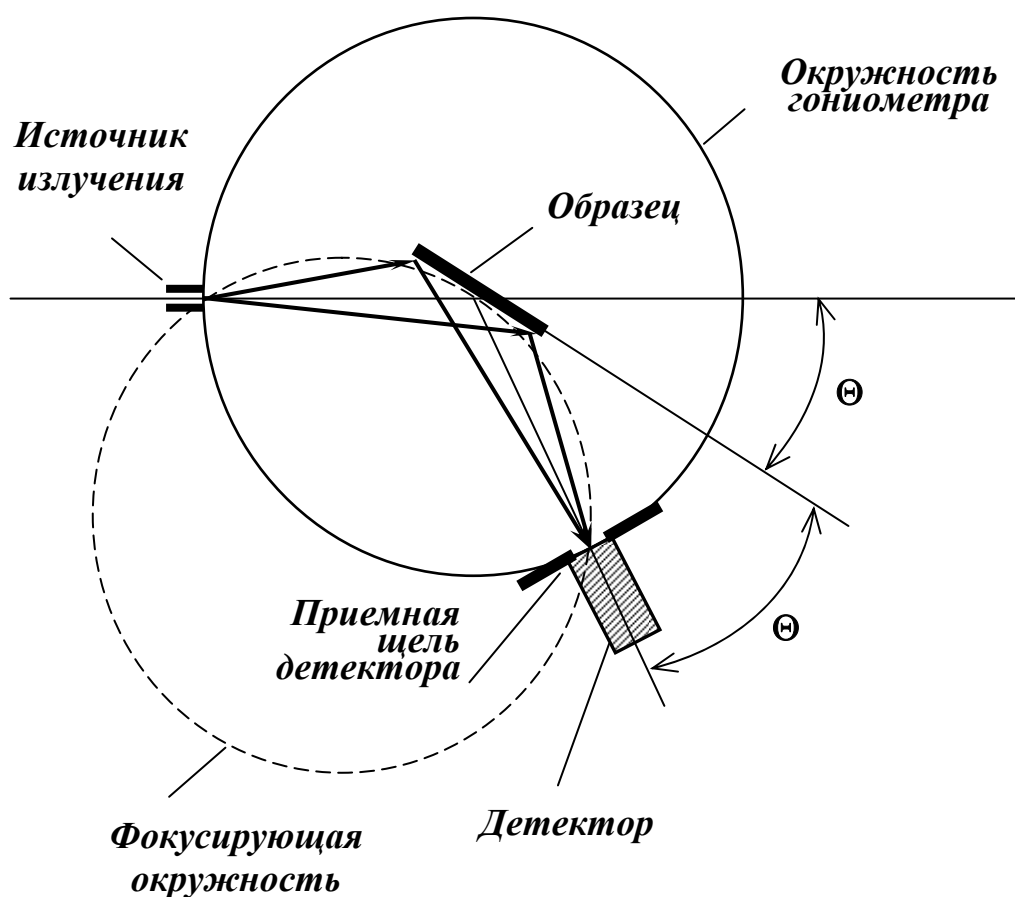


Рис. 6.1. Схема фокусировки по Брэггу–Брентано в дифрактометре

находится плоский образец. Радиус фокусирующей окружности R_{ϕ} меняется с изменением угла Θ :

$$R_{\phi} = \frac{R_{\Gamma}}{2\sin\Theta}.$$

Изменение угла дифракции осуществляется путем поворота образца вокруг своей оси с постоянной угловой скоростью ω . Для поддержания брэгговского угла дифракции необходимо, чтобы таким же образом вращался *детектор* (счетчик) с угловой скоростью 2ω . Вертикальная расходимость (в плоскости, перпендикулярной к окружности фокусировки) ограничивается *щелями Соллера* — набором тонких металлических пластинок, расположенных на малом расстоянии параллельно друг другу — устанавливаемых, как правило, на первичном пучке.

Регистрация дифракционных линий может осуществляться двумя способами:

- 1) при непрерывном вращении образца и счетчика (Θ – 2Θ сканирование);
- 2) по точкам при последовательных поворотах образца и счетчика на дискретные углы.

Используются либо пропорциональные, либо сцинтилляционные детекторы. Рентгеновские γ -кванты, регистрируемые счетчиками, усиливаются и попадают через амплитудный анализатор к различным регистрирующим устройствам. Анализатор выбирает амплитуды импульсов в определенном диапазоне, соответствующем регистрации характеристического излучения источника. Этот диапазон определяется двумя параметрами: начальным порогом и шириной окна дискриминатора. Коэффициент усиления усилителя и пороги дискриминации выбирают на основании построенной кривой распределения импульсов по амплитудам. Информация выводится на самопишущий электронный потенциометр или непосредственно в ЭВМ.

При исследовании по методу порошков обычно стараются устранить на рентгенограммах дифракционные линии, обусловленные K_{β} -излучением, так как они затрудняют расчет. Для этой цели используют либо селективно-поглощающие фильтры, либо монохроматоры.

Кристалл-монохроматор осуществляет выделение из спектра рентгеновского излучения лучи одной определенной длины волны $\lambda^*_{K\alpha}$. В дифрактометре монохроматор может быть установлен или на первичном (рис. 6.2.а), или на вторичном пучке (рис. 6.2.б). Это обычно монокристалл, который ориентирован определенным образом к пучку. При этом для используемой плоскости кристалла выполняется условие дифракции:

$$\lambda^* = 2d \sin\Theta,$$

где d — межплоскостное расстояние; Θ — угол дифракции.

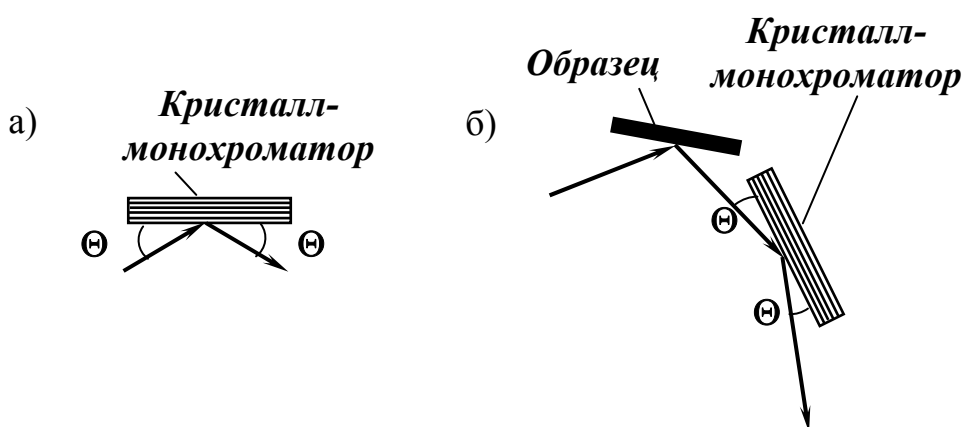


Рис. 6.2. Ход лучей в случае, когда монохроматор установлен на первичном (а) и на дифрагированном (б) пучке

В качестве монохроматоров используются кристаллы кварца, NaCl, LiF, плавикового шпата, флюорита, графита и некоторые органические материалы. Рентгенограммы, полученные с применением кристалл-монохроматоров, практически не имеют фона, что позволяет при проведении фазового анализа определять при-

сутствие фаз при значительно меньшем их содержании, чем при отсутствии монохроматора.

7. ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

7.1. ИНДИЦИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ РЕНТГЕНОГРАММ

Определение индексов интерференции для всех дифракционных максимумов называется индицированием рентгенограммы. Задача индицирования существенно облегчается, если известен структурный тип или кристаллическая система анализируемого вещества. Индицирование рентгенограмм с решетками кубической системы является несложной процедурой, более сложно — для объектов средних сингоний и практически невозможно получить однозначный вариант индицирования для моноклинных и триклинных кристаллов. Большинство металлов и сплавов обладают кубической, тетрагональной или гексагональной структурой.

Индицирование линий порошковой рентгенограммы всегда основано на сравнении измеренных значений величин Θ , $\sin\Theta$ или $\sin^2\Theta$ с табулированными величинами для элементарной ячейки с известными или предполагаемыми размерами. Зная параметры a , b , c , углы α , β , γ в элементарной ячейке и длину волны используемого рентгеновского излучения, можно рассчитать все возможные рефлексы на рентгенограмме, основываясь лишь на приблизительных пространственных соотношениях и подставляя в них возможные значения индексов h , k , l .

В соответствии с правилами погасания для возможных ти-

пов кубических решеток определяются последовательности возрастания сумм квадратов индексов $(h^2+k^2+l^2)$. Для примитивной ячейки это любые комбинации суммы квадратов трех целых чисел. Для других ячеек существуют характерные пропуски в соответствии с правилами погасания, которые и помогают идентифицировать тип элементарной ячейки вещества (рис. 7.1).

	$(h^2 + k^2 + l^2)$															
	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	16		
<i>Примитивная</i>																
<i>ОЦК</i>																
<i>ГЦК</i>																
<i>Тип алмаза</i>																

Рис. 7.1. Суммы квадратов индексов для решеток кубической сингонии

Для всех α -линий рентгенограммы определяют Θ_i , затем — $\sin^2\Theta_i$, и делят их значения на $\sin^2\Theta_1$ (для линии с наименьшим углом дифракции). Отношения квадратов синусов углов отражения для разных линий рентгенограммы должны быть равны соответствующему отношению сумм квадратов индексов дифракции и, следовательно, отношению целых чисел:

$$\frac{\sin^2\Theta_{n+1}}{\sin^2\Theta_1} = \frac{h_{n+1}^2 + k_{n+1}^2 + l_{n+1}^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}.$$

Задача индицирования сводится к нахождению отношений $\sin^2\Theta_{n+1}/\sin^2\Theta_1$ и сопоставлению полученного ряда чисел с известным. После этого определяют тип кубической решетки и индексы дифракции каждой линии.

Для индирования рентгенограмм средних сингоний используется то обстоятельство, что отношение межплоскостных расстояний для двух линий в этих системах является функцией только отношения c/a . Такие графические зависимости называются *номограммами Хэлла–Дэви* (на рис. 7.2 показана номограмма для гексагональной сингонии). Величина $\sin\Theta$ в логарифмическом масштабе откладывается по оси абсцисс, а по оси ординат нанесены значения отношений параметров c/a . При заданном для возможных наборов индексов дифракции hkl осевом отношении, перемещение справа налево соответствует уменьшению величины $\lg \sin\Theta$ для различных плоскостей $\{hkl\}$. Полоска бумаги, на которой нанесены значения $\lg \sin\Theta$, рассчитанные по рентгенограмме, перемещается параллельно оси

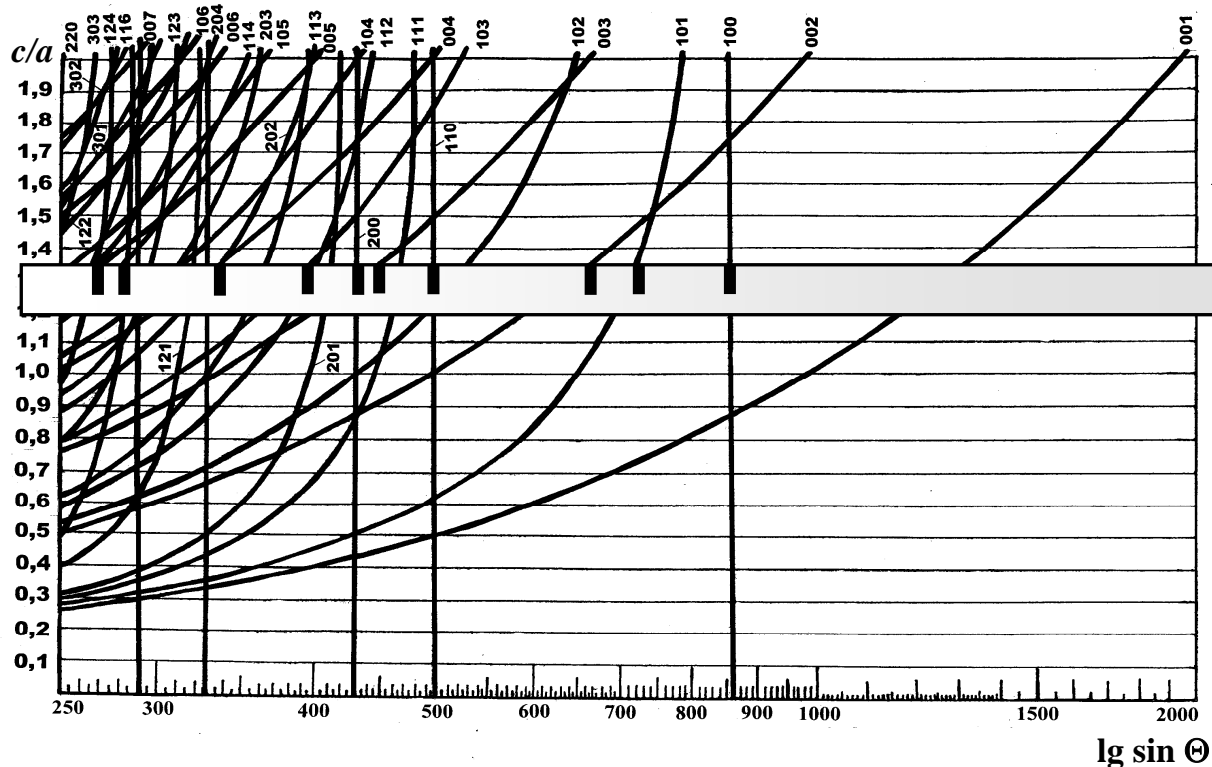


Рис.7.2. Индирование рентгенограммы вещества с гексагональной решеткой с помощью номограммы Хэлла–Дэви

абсцисс до тех пор, пока все отметки на полоске бумаги не совпадут с кривыми на диаграмме. По оси ординат при этом можно узнать ориентировочное отношение параметров c/a . Индексы дифракции определяются согласно индексам кривых на номограмме.

Проиндицировав рентгенограмму, по соответствующим квадратичным формам можно определить параметры решетки a и c и точное значение их отношения c/a .

7.2. ПРЕЦИЗИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Параметры кристаллической решетки вещества являются важной его характеристикой. Они зависят от наличия напряжений; измеряя параметры решетки с большой точностью при постоянной температуре, можно определить концентрацию растворенного элемента в твердом растворе; по изменению параметров решетки одного и того же материала при разных температурах можно определить коэффициент термического расширения; анализируя изменение параметров решетки пересыщенного твердого раствора при его распаде, можно установить закономерности кинетики этого процесса и т. д.

Метод порошка в обычном варианте и большинство методов исследования монокристаллов позволяют определять параметры с небольшой точностью — до 0,1 %. Высокой точности определения параметров (погрешность 0,01–0,001 %) достигают путем применения особых методов съемки и обработки результатов измерения рентгенограмм (*прецизионными методами*):

- 1) использованием значений углов дифракции в прецизионной области;
- 2) уменьшением погрешности в результате применения более точной экспериментальной техники;
- 3) использованием методов графической или аналитической

экстраполяции.

Если продифференцировать уравнение Вульфа–Брэгга, имея в виду переменные d и Θ , получаем:

$$2\Delta d \sin\Theta + 2d \cos\Theta \Delta\Theta = 0$$

откуда относительная погрешность определения величины межплоскостного расстояния:

$$\Delta d / d = - \operatorname{ctg}\Theta \Delta\Theta$$

Следовательно:

1) при одной и той же погрешности определения брэгговского угла $\Delta\Theta$ относительная погрешность $\Delta d/d$ стремится к нулю при $\Theta \rightarrow 90^\circ$;

2) при данном значении Θ погрешность $\Delta d/d$ тем меньше, чем точнее определяется брэгговский угол.

Первое условие выполняется путем использования для определения параметров решетки области задних углов — *прецизионная область* — $\Theta > 60^\circ$). Точность определения углов дифракции достигается применением рентгеновских камер РКУ и КРОС в фотометоде или использованием дифрактометров.

Прецизионность при использовании этих методов может достигать 10^{-4} %, однако, абсолютные значения параметров могут быть далеки от истинных, вследствие высокого уровня *систематических ошибок*. Систематические ошибки обусловлены геометрией съемки и физическими факторами.

Самые распространенные систематические ошибки в *дифрактометрии* устраняются:

1) использованием щелей Соллера для устранения вертикальной расходимости лучей;

2) записью дифракционной линии в дискретном режиме (по точкам), чтобы избежать эффекта инерционности в процессе непрерывного режима регистрации;

3) определение положения максимума дифракционной линии по ее центру тяжести (возможность использования для этого ЭВМ) с разделением K_α -дублета.

Если расчет параметра ведут по нескольким линиям, используют *экстраполяционные методы*. Полученные значения параметра экстраполируют относительно некоторой функции, описывающей поведение систематических ошибок в зависимости от угла дифракции. Для удобства эта функция должна быть прямой. Используют графическую и аналитическую экстраполяцию:

1) в достаточно узком диапазоне углов можно использовать функции:

$$\frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} \quad \text{или} \quad \cos^2 \Theta.$$

2) в большом диапазоне углов рекомендуется использовать функцию:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} \right).$$

7.3. РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

7.3.1. Качественный фазовый анализ

Определение фазового состава является наиболее распространенной задачей рентгеноструктурного анализа.

Каждая фаза имеет отличающуюся либо типом, либо параметром кристаллическую решетку. Для многофазных веществ рентгенограмма представляет собой результат наложения дифрактограмм отдельных составляющих, интенсивность линий которых пропорциональна содержанию фазы в веществе.

Для фазового анализа пользуются *картотекой JCPDS–ASTM (Joint Committee for Powder Diffraction Standards – American Society for Testing Materials)*. На каждой карточке картотеки указывается состав фазы (соединения), пространственная группа, параметры элементарной ячейки, межплоскостные расстояния, индексы отражающих плоскостей и относительные интенсивности дифракционных отражений. Для облегчения работы картотека имеет указатели — алфавитный и по межплоскостным расстояниям.

Чувствительность метода определяется соотношением интенсивности наиболее сильной линии фазы на рентгенограмме и интенсивности фона. Для получения наиболее выгодного соотношения интенсивностей характеристического излучения и излучения со сплошным спектром, рабочее напряжение на трубке выбирают, исходя из соотношения:

$$U = (3 \dots 4) U_0,$$

где U_0 — потенциал возбуждения характеристического излучения материала анода.

При проведении фазового анализа желательно использование селективно-поглощающих β -фильтров или применение кристалл-монокроматора, устраняющего в значительной степени фоновое излучение.

Крупнокристаллические образцы следует во время съемки вращать, чтобы увеличить статистику кристаллитов, попадающих в отражающее положение.

Чувствительность может быть улучшена соответствующим приготовлением образца (*порошки* очищают от загрязнений, проводят сепарацию); поверхность *шлифа* может быть обогащена дисперсными выделениями вторых фаз путем растворения матрицы при химическом или электролитическом травлении.

При наличии аморфных фаз на рентгенограмме в области

малых углов Θ появляются размытые максимумы, так называемые гало.

Линии на рентгенограмме могут быть размыты вследствие наличия микродеформаций.

Сложностями при проведении индицирования рентгенограмм может быть также взаимное наложение отражений различных фаз в многофазных системах, очень слабые линии и недостаточное их количество при малых содержаниях фаз.

7.3.2. Количественный фазовый анализ

Соотношение интенсивностей дифракционных линий данной фазы не меняется, хотя интенсивность каждой линии пропорциональна содержанию фазы в веществе.

Количественный фазовый анализ основан на сравнении интенсивностей линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, снимаемого в этих же условиях.

Существует несколько разновидностей методов рентгеновского количественного фазового анализа, однако в любом из них происходит сравнение интенсивностей так называемых «аналитических» линий каждой фазы. *Аналитическая линия* — обычно линия наибольшей интенсивности, свободная от наложения других линий анализируемой или остальных фаз многофазного образца.

Определение интенсивности дифракционных максимумов:

Реальный кристалл отражает рентгеновское излучение не только под брэгговскими углами, но и в некотором угловом интервале. Это может быть связано с отклонением от монохроматичности и параллельности первичного пучка. Существует величина, не зависящая от параллельности первичного пучка и мозаичности кристалла. Этой величиной является *интегральная интенсивность* — площадь, между кривой профиля дифракцион-

ной линии и линией фона. Интегральная интенсивность дифракционного максимума определяется выражением:

$$I = \int_a^b f(x) dx \quad (7.1)$$

Факторы, определяющие величину интенсивности рентгеновских лучей:

$$I = I_0 n^2 \lambda^3 V \frac{e^4}{m^2 c^4} A(\mu, \Theta) L(\Theta) P(\Theta) |F|^2 p \cdot \exp(-2M), \quad (7.2)$$

где I_0 — интенсивность падающего пучка; n — число ячеек в единице объема; λ — длина волны; V — облучаемый объем кристалла; $\frac{e^4}{m^2 c^4}$ — параметры электрона ($e=1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл — заряд электрона, $m=9,11 \cdot 10^{-31}$ кг — масса электрона, $c=2,998 \cdot 10^8$ м/с — скорость света в вакууме); $A(\mu, \Theta)$ — фактор поглощения; μ — линейный коэффициент поглощения; Θ — угол дифракции; $L(\Theta)P(\Theta)$ — угловой фактор (факторы Лоренца и Томпсона); $|F|^2$ — структурный фактор; p — фактор повторяемости; $\exp(2M)$ — температурный фактор.

При анализе фазовых составляющих выбирают дифракционные линии так, чтобы сильно не отличались значения углов дифракции.

В общем случае для любого отражения интенсивность зависит от объемной доли c_i фазы в образце:

$$I_i = K_i c_i.$$

Для двухфазной смеси: $c_\alpha + c_\beta = 1$,

где c_α и c_β — объемные доли фаз α и β в двухфазном материале.

Тогда:

$$\frac{I_{hkl}^{\alpha}}{I_{h_1 k_1 l_1}^{\beta}} = K_{\alpha\beta} \frac{c_{\alpha}}{1 - c_{\alpha}}, \quad (7.3)$$

где I_{hkl}^{α} и $I_{h_1 k_1 l_1}^{\beta}$ — интегральные интенсивности аналитических линий hkl α -фазы и $h_1 k_1 l_1$ β -фазы соответственно.

Коэффициент $K_{\alpha\beta}$ можно рассчитать теоретически (если структура и состав каждой фазы известны) или определить экспериментально, снимая рентгенограммы различных по объемной доле α - и β -фаз смесей известного состава.

Разновидность метода можно применять и для определения количества фаз в n -фазной смеси.

Количественный фазовый анализ проводят, в основном, при использовании дифрактометров, но в некоторых случаях применяют и фотографический метод (фотометрирование).

В этом случае сравниваются интенсивности дифракционных линий анализируемых фаз с интенсивностями линий фаз, количество которых известно, или с эталонной линией специально введенного вещества известного состава. Рассмотрим некоторые из методов количественного фазового анализа.

А) Метод подмешивания

Метод применим как к двух-, так и к многофазным материалам при исследовании фотометодом или на дифрактометре.

К порошковому образцу подмешивается известное количество эталонной фазы, выбирают аналитические линии и строится градуировочная зависимость (рис. 7.3) или составляются справочные таблицы. Необходимо, чтобы эталонное вещество удовлетворяло следующим условиям:

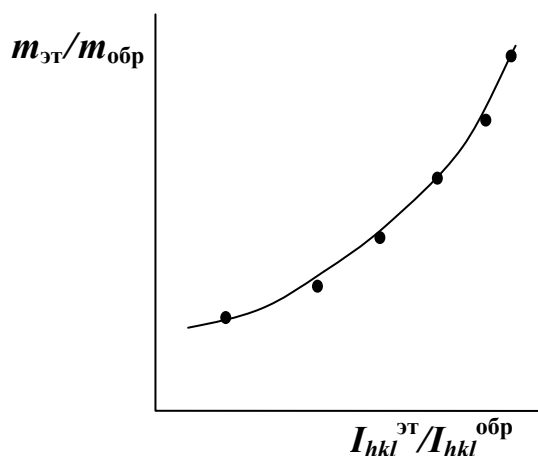
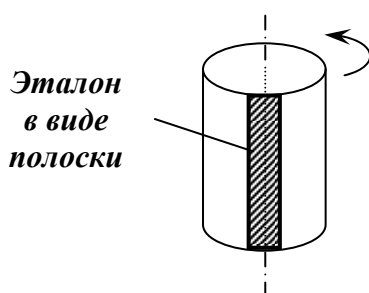


Рис. 7.3. Пример градуировочного графика в методе подмешивания

а) Образец — столбик



б) Шлиф в виде диска

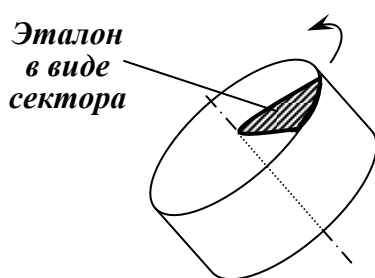


Рис. 7.4. Виды эталонов для метода подмешивания в случае, когда исследуются образцы компактного материала

1) линии эталона не должны совпадать с сильными отражениями исследуемой фазы;

2) массовый коэффициент поглощения для эталонного вещества $\mu_{эт}$ должен быть близок к коэффициенту поглощения μ анализируемого образца.

Однако имеются недостатки этого метода — при введении посторонней фазы, происходит разбавление анализируемой фазы, следовательно, снижается нижний порог концентрации.

Если образец не порошковый, эталонное вещество наносится непосредственно на поверхность образца (рис. 7.4). Площадь полоски или сектора определяют относительное содержание эталонного вещества. Чувствительность метода зависит от:

1) природы анализируемых фаз (если погло-

щающая способность высока, чувствительность может составлять до 1 %);

2) от состояния образца (степени дисперсности) — с уменьшением размера кристаллитов фазовых составляющих увеличивается степень размытия линий, и как следствие, падает чувствительность.

Если подмешивание эталонного вещества невозможно или нежелательно, к исследуемому образцу можно подмешивать известное количество анализируемой фазы.

Б) Метод измерения массового коэффициента поглощения

Так как для чистой фазы интенсивность аналитической линии может быть представлена выражением:

$$I_{i_0} = \frac{k_i}{\rho_i \mu_i}, \quad (7.4)$$

а для смеси:

$$I_i = \frac{k_i x_i}{\rho_i \mu_i},$$

где μ и μ_i — коэффициенты поглощения образца и i -й фазы; ρ_i — плотность i -й фазы; k_i — постоянная, зависящая от образца и условий съемки, то для отношения интенсивностей имеем:

$$\frac{I_i}{I_{i_0}} = x_i \frac{\mu_i}{\mu}. \quad (7.5)$$

Измерив коэффициент поглощения данного образца μ и интенсивность линий I_i -й фазы, можно определить ее массовую долю x_i . Значения I_{i_0} и μ_i находят из измерения на эталонном образце чистой i -й фазы.

7.4. ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

Для исследования диаграмм состояния используется целый комплекс методов, но только рентгеноструктурные методы являются единственными прямыми методами, позволяющими определять наличие и соотношение фазовых составляющих в исследуемых системах.

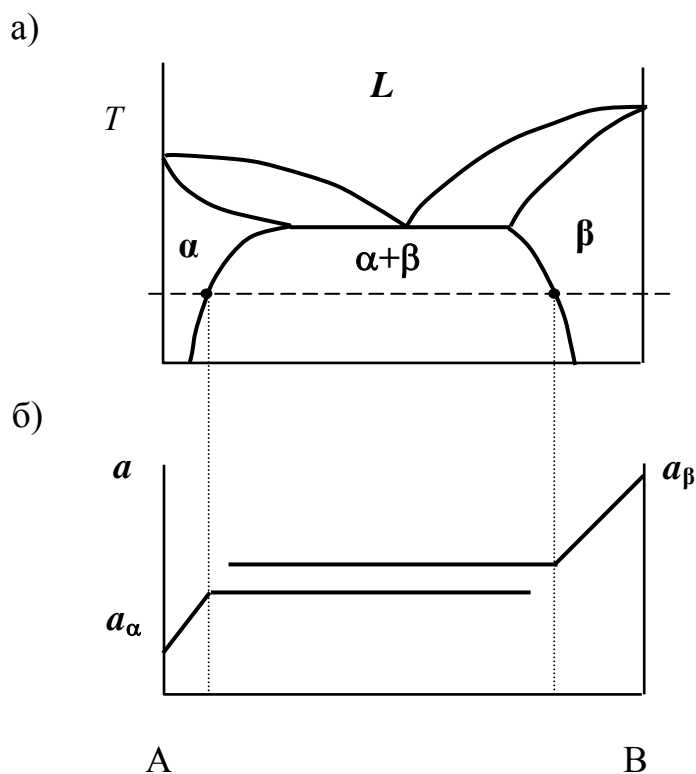


Рис. 7.5. Бинарная диаграмма состояния (а) и вид зависимости параметров решеток сплавов этой системы в зависимости от их составов (б)

Задача исследования диаграмм состояния состоит в определении положения межфазных границ в зависимости от изменения состава сплава. Несмотря на многообразие видов диаграмм, методы их исследования сходны. Рассмотрим пример бинарной системы с ограниченной растворимостью (рис. 7.5).

Метод исчезающей фазы. В двухфазной области диаграммы присутствуют две системы интерферен-

ционных линий, отвечающие обоим твердым растворам. Соотношение интенсивностей линий двух фаз меняется с изменением содержания компонентов. Положение границы растворимости можно определить по исчезновению дифракционных линий

(вследствие уменьшения интенсивности) одной из фаз.

Этот метод трудоемок и имеет меньшую точность, чем метод определения параметра. Это связано с соотношением отражающих способностей фаз, типами решеток, дисперсностью и атомными номерами материалов фазовых составляющих. Часто метод исчезающей фазы решается экстраполяционными методами.

Параметрический метод. При добавлении компонента B к компоненту A , образуется α -твердый раствор. При этом параметр решетки может либо увеличиваться, либо уменьшаться в зависимости от соотношения между атомными радиусами компонентов A и B . Это проявляется в сдвиге дифракционных линий на рентгенограмме (обычно изменение параметров решетки с изменением состава невелико, поэтому сдвиг заметен только в области больших брегговских углов). Когда достигается предел растворимости, параметр решетки перестает изменяться.

7.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Тип твердого раствора может быть определен рентгенографически, если определить число атомов в элементарной ячейке его решетки. Проводится прецизионное измерение параметров кристаллической решетки и определяется точный химический состав твердого раствора. Экспериментально определяется плотность сплава ρ . Затем рассчитывается число атомов в элементарной ячейке:

$$n = \frac{\rho V_{\text{кр}}}{m_{\text{H}} A_{\text{ср}}}, \quad (7.6)$$

где $V_{\text{кр}}$ — объем элементарной ячейки; $m_{\text{H}} = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г — атомная единица массы; $A_{\text{ср}}$ — атомный вес вещества.

Производится сравнение рассчитанного числа атомов n с теоретическим значением n_0 для данного типа ячейки.

Различают следующие типы твердых растворов:

1. *Твердые растворы замещения.* Такой тип твердого раствора характерен для пары металл-металл. В твердых растворах замещения число атомов в ячейке неизменно:

$$n = n_0.$$

2. *Твердые растворы внедрения.* Растворяемый элемент располагается в междоузлиях решетки растворителя. Обычно это растворение атомов неметаллов с малым атомным радиусом (бор, водород, кислород, азот, углерод) в металлах переходных групп. Твердые растворы внедрения могут быть построены на основе химических соединений. Для твердого раствора внедрения:

$$n > n_0.$$

3. *Твердые растворы вычитания.* Образуются только на основе химических соединений. Обычно это растворение металлического компонента в карбидах титана, ванадия, циркония, ниобия, тантала, в нитриде железа Fe_2N (ϵ -фаза) и при растворении ионов неметалла в соединениях CoS , FeS , CoSe , CoTe , FeSe , FeTe . Переменный состав твердых растворов вычитания характеризуется формулами с переменным числом формульных единиц (TiO_x , UO_{2+x} и т. д.) Параметр решетки таких твердых растворов уменьшается с увеличением содержания растворенного элемента и поэтому:

$$n < n_0.$$

Возможны также комбинации твердых растворов внедрения и замещения.

7.6. РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Различают следующие типы напряжений в зависимости от величины объема изделия, в пределах которого они уравниваются:

1) макронапряжения (напряжения I рода). Уравниваются в объеме всего образца, детали, конструкции;

2) микронапряжения (напряжения II рода). Уравниваются в пределах отдельных кристаллитов или их части;

3) статические искажения кристаллической решетки (напряжения III рода). Уравниваются в пределах отдельных групп атомов. Такие искажения связаны с полем смещений точечных дефектов.

Различные виды напряжений по-разному проявляются на рентгенограммах:

Напряжения I рода. Макроскопическая деформация приводит к изменению межплоскостных расстояний, а

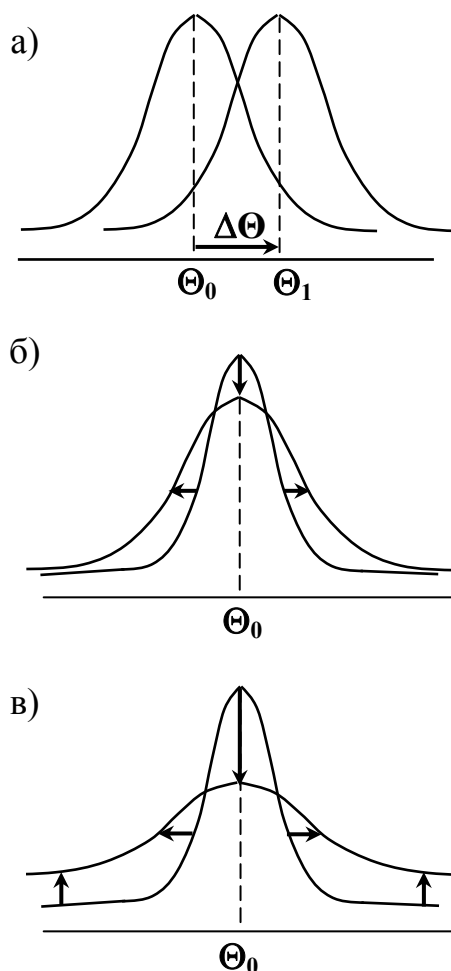


Рис. 7.6. Изменение вида дифракционного пика под действием:

- а — напряжений I рода;
- б — напряжений II рода;
- в — напряжений III рода

следовательно, к изменению углов дифракции. Определяя величину смещения дифракционного пика $\Delta\Theta$ (рис. 7.6.а), можно определить величину деформации, а затем — напряжения.

Напряжения II рода. Дифракционная линия представляет собой наложение отражений от неоднородно деформированных кристаллитов или их части, когда расстояние между атомными плоскостями лежат в пределах $d \pm \Delta d$. На дифрактограмме в этом случае наблюдается уширение пика (рис. 7.6.б).

Напряжения III рода. Статические искажения в результате смещения атомов из ближайшего окружения точечных дефектов в пределах 4–5 межатомных расстояний приводит к уменьшению интенсивности дифракционного максимума и увеличению диффузного фона (рис. 7.6.в).

7.6.1. Определение макронапряжений

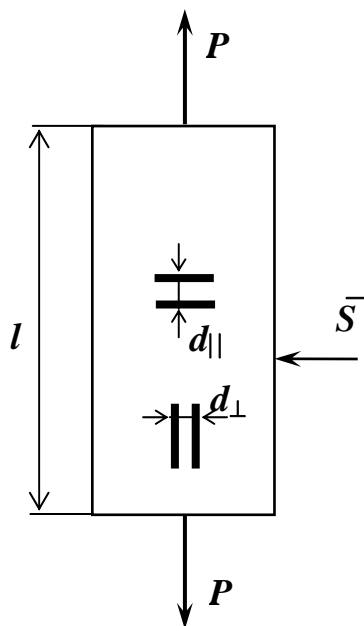


Рис. 7.7. Схема одноосного напряженного состояния

а) При *одноосном* напряженном состоянии образца можно выделить величину деформации в продольном направлении $\varepsilon_{||}$ и поперечное сужение ε_{\perp} (рис. 7.7):

$$\varepsilon_{||} = \Delta l / l_0, \quad \varepsilon_{\perp} = \Delta D / D_0,$$

где l_0 и D_0 — начальная длина и размер поперечного сечения образца, Δl и ΔD — величины упругой деформации.

Напряжение в образце:

$$\sigma = P / F,$$

где P — величина приложенной нагрузки, F — площадь поперечного сечения.

В соответствии с законом Гука:

$$\sigma = E \varepsilon_{||}, \quad (7.7)$$

где E — модуль нормальной упругости.

Для изотропных материалов:

$$\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{||}} = -\nu, \quad (7.8)$$

где ν — коэффициент Пуассона.

Выполняя рентгеновскую съемку с боковой поверхности образца (см. рис. 7.7), можно определить поперечную компоненту деформации:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\Delta d_{\perp}}{d_{\perp}}.$$

Из выражений (7.7) и (7.8) следует, что:

$$\varepsilon_{\perp} = -\nu \varepsilon_{||} = -\nu \frac{\sigma}{E}. \quad (7.9)$$

Дифференцируя уравнение Вульфа–Брэгга, получим:

$$2\Delta d \sin\Theta + 2d \cos\Theta \cdot \Delta\Theta = 0;$$

$$\Delta\Theta = -\frac{\Delta d_{\perp}}{d_{\perp}} \operatorname{tg}\Theta = -\varepsilon_{\perp} \operatorname{tg}\Theta, \quad (7.10)$$

где Θ — угол дифракции, $\Delta\Theta$ — величина смещения пика.

Тогда, используя уравнение (7.9) и (7.10), получим выражение для определения напряжений:

$$\sigma = -E \frac{\varepsilon_{\perp}}{\nu} = -\frac{E}{\nu} \operatorname{ctg}\Theta \Delta\Theta; \quad (7.11)$$

б) Гораздо более общим случаем является случай *объемного* напряженного состояния. Напряженное состояние в этом случае будет определяться тремя главными нормальными напряжениями $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, действующими в трех главных направлениях. Связь

деформаций в этих направлениях с напряжениями дается системой уравнений:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \frac{\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)}{E} \\ \varepsilon_2 = \frac{\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)}{E} \end{cases} \quad (7.12)$$

При однородной упругой деформации сферический элемент объема изотропного тела деформируется в эллипсоид, а деформация в любом направлении, составляющем углы ψ и φ с ε_1 и ε_3 , равна:

$$\varepsilon_{\psi, \varphi} = \varepsilon_1 \cdot \sin^2 \psi \cdot \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \cdot \sin^2 \psi \cdot \sin^2 \varphi + \varepsilon_3 \cdot \cos^2 \psi. \quad (7.13)$$

Выражение для напряжения в том-же азимутальном направлении:

$$\sigma_{\psi, \varphi} = \sigma_1 \cdot \sin^2 \psi \cdot \cos^2 \varphi + \sigma_2 \cdot \sin^2 \psi \cdot \sin^2 \varphi + \sigma_3 \cdot \cos^2 \psi. \quad (7.14)$$

Поскольку рентгеновская съемка проводится с поверхности образцов, а нормальная составляющая напряжений на свободной поверхности равна нулю ($\sigma_3 = 0$), основной интерес представляет анализ плоского напряженного состояния.

Для плоского напряженного состояния формула определения напряжений будет выглядеть несколько иначе:

$$\sigma = -\frac{E}{1 + \nu} \operatorname{ctg} \Theta \Delta \Theta. \quad (7.15)$$

Так, пусть поверхность находится под действием плоского напряженного состояния, которое определяется составляющими $\bar{\sigma}_1$ и $\bar{\sigma}_2$. Если на плоскость направлено рентгеновское излучение \bar{S} под углом ψ_0 с нормалью \bar{L} к этой плоскости, то проекция σ_φ его направления на плоскость образует азимутальный угол φ с линией направления σ_1 (рис. 7.8).

Отражения в этом случае будут только от тех кристаллитов, у которых система плоскостей (HKL) расположена под углом

$\psi_0 \pm \eta$ к рентгеновскому излучению, где $\eta = 90^\circ - \Theta$ (рис. 7.9).

Величина деформации в направлении падающего излучения определяется по формуле:

$$\varepsilon_{\psi\varphi} = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_\varphi - \sigma_3) \sin^2 \psi + \frac{\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)}{E}, \quad (7.16)$$

где $\sigma_\varphi = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi$ — компонента нормальных напряжений в направлении φ ; φ — азимутальный угол между проекцией направления рентгеновского излучения $\bar{\sigma}_\varphi$ с напряжением $\bar{\sigma}_1$; ψ — азимутальный угол между падающим рентгеновским излучением \bar{S} и нормалью \bar{L} к плоскости $(\sigma_1 - \sigma_2)$.

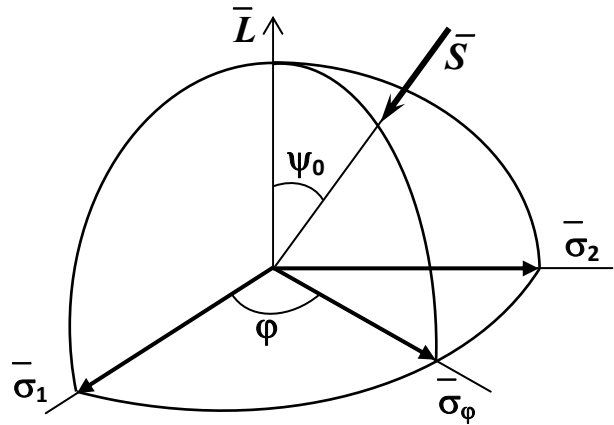


Рис. 7.8. Эллипсоид деформации при объемно-напряженном состоянии образца

Величина относительной деформации может быть выражена также как изменение межплоскостного расстояния в том же направлении:

$$\varepsilon_{\psi\varphi} = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d_0}. \quad (7.17)$$

Дифференцируя уравнение Вульфа-Брегга, получаем:

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

Тогда можно записать:

$$\frac{1+\mu}{E}(\sigma_\varphi - \sigma_3) \sin^2 \psi - \frac{\sigma_3 - \mu(\sigma_1 + \sigma_2)}{E} = -\text{ctg} \Theta (\Theta_{\varphi\psi} - \Theta_{\varphi 0}). \quad (7.18)$$

Или, учитывая, что $\sigma_3 = 0$, получим:

$$\Theta_{\varphi\psi} = -\frac{1+\mu}{E} \frac{\sigma_\varphi}{\text{ctg} \Theta} \sin^2 \psi + \frac{\mu(\sigma_1 + \sigma_2)}{E \text{ctg} \Theta} + \Theta_{\varphi 0} \quad (7.19)$$

Полученное выражение (7.19) есть уравнение прямой в координатах $\Theta_{\varphi\psi} - \sin^2\psi$ (рис. 7.10). Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{1+\mu}{E} \frac{\sigma_{\varphi}}{\operatorname{ctg}\Theta} = \Theta_{\varphi 90} - \Theta_{\varphi 0} \quad (7.20)$$

Следовательно:

$$\sigma_{\varphi} = -\frac{E}{1+\mu} \operatorname{ctg}\Theta (\Theta_{\varphi 90} - \Theta_{\varphi 0}) \quad (7.21)$$

Экспериментально задача сводится к тому, чтобы рентгенографически определить значения углов Θ при $\psi=0^\circ$ и $\psi=90^\circ$. Для

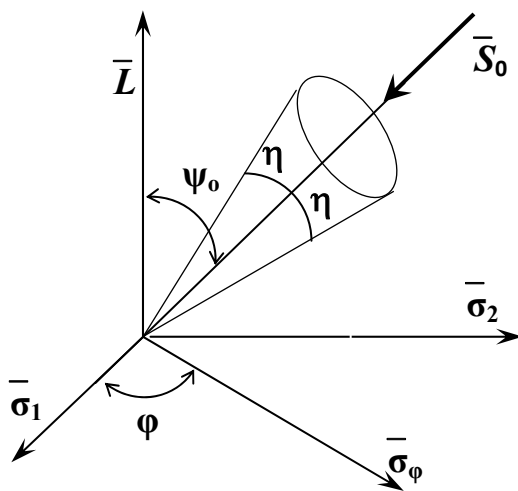


Рис. 7.9. Положение первичного рентгеновского луча \bar{S}_0 по отношению к главным напряжениям

повышения точности определения величины напряжений, экспериментально выполняется серия, так называемых, наклонных съемок, в каждой из которых изменяется величина угла ψ между нормалью к поверхности образца и нормалью к отражающей плоскости (рис. 7.11). Значение угла Θ при $\psi=90^\circ$ ходится экстраполяцией из физической зависимости (см. рис. 7.10). В зависимости от знака напряжений, наклон прямой может быть вверх или вниз.

Если не получается однозначно провести через экспериментальные точки прямую, она должна быть определена методом наименьших квадратов.

Особенности рентгенографического определения напряжений:

1) напряженное состояние образца может рассматриваться только как плоское. Для изучения трехосного напряженного состояния применяются специальные технические приемы, связанные с проведением серии съемок на поверхности образца, подвергнутого послойному стравливанию, разрезке или шлифовке. Поскольку механическое удаление слоев, как правило приводит к образованию наклепанного слоя, можно рекомендовать химические или электролитические методы удаления слоев;

2) для неоднородных материалов напряжения определяются в отдельных фазовых составляющих (фазовые напряжения);

3) величина смещения дифракционных максимумов из-за деформации решетки растет с увеличением угла дифракции. Поэтому определение напряжений I рода необходимо производить по «задним» углам, т. е. по дифракционным пикам с большими значениями брегговского угла отражения ($\Theta \geq 70^\circ$);

4) погрешности определения напряжений для стали обычно составляют 30–50 МПа, а для материалов с малой величиной модуля упругости (например, алюминия) 20–30 МПа, для твердого

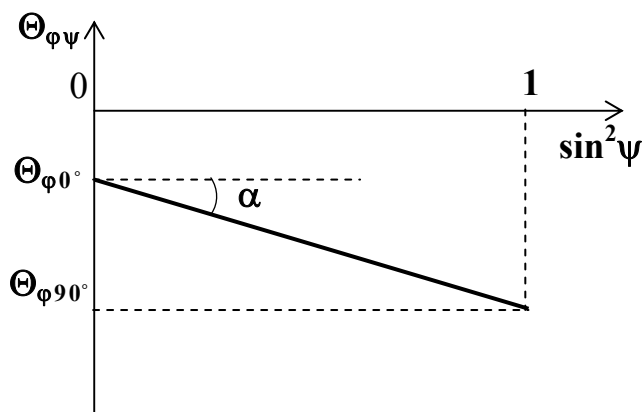


Рис. 7.10. Зависимость брегговского угла дифракции Θ от $\sin^2\psi$

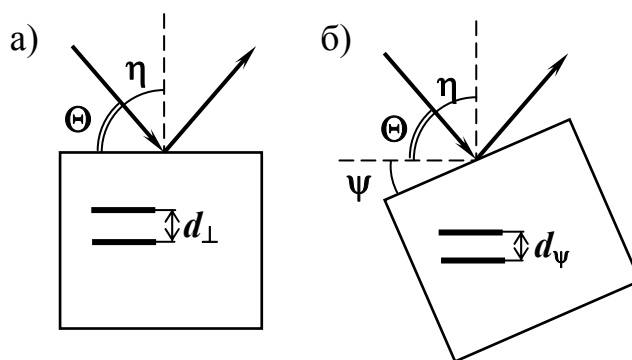


Рис. 7.11. Схема «наклонных» съемок: при $\sin^2\psi=0$ (а); при $\sin^2\psi$ отличном от нуля (б).

сплава типа ВК — до 110 МПа. Размытие пиков, связанное с микроискажениями структуры, химической неоднородностью твердого раствора, существенно увеличивает погрешность;

5) не допускается разрезка образца, т. к. при этом возможно перераспределение или даже полное снятие остаточных напряжений;

6) как правило, напряжения определяют в поликристаллических материалах, но деформации при этом селективно определяются в определенных кристаллографических направлениях. Поэтому, определенные механическими методами усредненные упругие постоянные E и ν не всегда вполне подходят. Необходимо считать рентгеновские константы (они могут существенно — на 20-50 % — отличаться от механических).

Упругие константы для монокристаллов можно определить экспериментально с помощью специально разработанных рентгеновских методик. При этом берутся упругие постоянные в соответствующих кристаллографических направлениях. Для поликристаллов их необходимо рассчитывать.

Отправной точкой теории упругости является постулирование закона Гука, который гласит, что для достаточно малых деформаций напряжение пропорционально деформации. Т. е. величина всех компонентов тензора напряжений пропорциональна компонентам тензора деформаций.

Это обобщенное представление может быть представлено в виде:

$$T_j = \sum_{j=1}^6 c_{ij} e_j$$

где T_j — напряжение; e_j — деформация; c_{ij} — постоянная жесткости; или:

$$e_j = \sum_{j=1}^6 S_{ij} T_j$$

где S_{ij} — постоянная упругости (податливости).

Величины c_{ij} имеют размерность силы на единицу площади или энергии на единицу объема и выражаются в единицах 10^{11} Па (или дин/см²); S_{ij} — имеют обратную размерность — 10^{-12} Па⁻¹ (см²/дин).

В общем случае 6 уравнений, содержащих по 6 постоянных того или иного типа, характеризуются 36 независимыми величинами. Это 6 компонентов тензора напряжений (3 нормальных и 3 угловых) и 6 компонентов тензора деформаций (всего 36).

Однако, это число уменьшается до 21 из-за требования симметричности матрицы при перестановке двойных индексов.

Количество таких модулей зависит от симметрии решетки. Число независимых упругих постоянных далее уменьшается путем учета симметрии соответствующих классов кристаллов.

Например, для орторомбической системы симметрии имеется только 9 независимых постоянных, для гексагональной — 5, для кубической — 3.

Во всех системах, кроме триклинной, влияние кристаллической симметрии выражается появлением нулей и повторяющихся элементов в компонентах матрицы.

Существуют следующие расчетные методы определения рентгеновских упругих постоянных в поликристаллах (однако оба метода предполагают определенные допущения):

а) по Рейссу — считается, что напряжения в отдельных кристаллитах одинаковы, а деформация различна и зависит от кристаллографического направления. Тогда упругие постоянные можно сосчитать по формулам:

для одноосного напряженного состояния

$$-\frac{\nu^\sigma}{E^\sigma} = S'_{12} + \Gamma(S'_{11} - S'_{12} - \frac{1}{2}S'_{44}) ; \quad (7.22)$$

для плоского напряженного состояния

$$\frac{1+\nu^\sigma}{E^\sigma} = S'_{11} - S'_{12} - 3\Gamma(S'_{11} - S'_{12} - \frac{1}{2}S'_{44}) ; \quad (7.23)$$

где $\Gamma = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + h^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$ — ориентационный фактор;

S' — комбинации монокристаллических коэффициентов упругости [Па⁻¹]:

$$\begin{aligned} 3S'_{11} &= S_{11} + S_{22} + S_{33}; \\ 3S'_{12} &= S_{23} + S_{31} + S_{12}; \\ 3S'_{44} &= S_{44} + S_{55} + S_{66}. \end{aligned} \quad (7.24)$$

Монокристаллические упругие постоянные берутся из справочников;

б) по Фойгту — предполагается, что в поликристаллическом материале в отдельных кристаллитах деформация одинакова ($\varepsilon = \text{Const}$) и не зависит от их ориентировки, а величины напряжений из-за различной ориентации различны.

$$-\frac{\nu^\varepsilon}{E^\varepsilon} = \frac{S'_{11}(2S'_{11} + 2S'_{12} - S'_{44}) + S'_{12}(3S'_{44} - 4S'_{12})}{2S'_{44} + 6(S'_{11} - S'_{12})} ; \quad (7.25)$$

$$\frac{1+\nu^\varepsilon}{E^\varepsilon} = \frac{5(S'_{11} - S'_{12}) \cdot S'_{44}}{2S'_{44} + 6(S'_{11} - S'_{12})} . \quad (7.26)$$

В этом случае не учитывается ориентационный фактор.

В чистом виде ни одна из этих двух схем не реализуется. Поэтому, обычно упругие постоянные считают по обеим схемам (и по Рейссу, и по Фойгту), а затем берут средние значения:

$$\tilde{E} = 0,5(E^\sigma + E^\varepsilon); \quad \tilde{\nu} = 0,5(\nu^\sigma + \nu^\varepsilon).$$

7.6.2. Определение микронапряжений

Микронапряжения (напряжения II рода) вызываются, в основном, полями напряжений кристаллического строения и дисперсными когерентными выделениями. Они могут возникнуть:

1) при пластической деформации поликристаллического образца из-за упругой или пластической анизотропии кристаллитов;

2) при неоднородном нагреве или охлаждении тела или, если образец неоднородный — если фазы имеют различные коэффициенты теплового расширения;

3) в процессе распада пересыщенного твердого раствора (старении) — выделяющиеся из твердого раствора фазы имеют решетку, отличную от основы сплава;

4) при локальных структурных или химических превращениях (цементации, азотировании и др.)

Микроискажения приводят к уширению дифракционных линий на рентгенограммах. Этот эффект растет с увеличением брэгговского угла Θ . Анализ уширения дифракционной линии на рентгенограмме позволяет определить *тонкую кристаллическую структуру* исследуемого материала.

В качестве параметров, характеризующих микродеформационное состояние, можно использовать величину средних (распределенных) *микродеформаций* $\bar{\epsilon}$, связанных с дефектами упаковки — ДУ (под действием хаотически распределенных дислокаций); и среднюю величину, так называемых, *областей когерентного рассеяния* \bar{D} (измельчение блоков мозаики до размеров $\langle D \rangle < 0,20$ мкм (2000 \AA), которые характеризуют величину градиентов микродеформаций).

Напряжения II рода возникающие в различных микрообъемах, неоднородны по величине, поэтому при измерении этих напряжений следует говорить о средней их величине в исследуемом микрообъеме.

Процесс когерентного рассеяния согласован по фазе, если нет деформации решетки. Но при ее искажении будет наблюдаться последовательный сдвиг по фазе рассеяния (разность фаз будет изменяться). Если разность фаз изменится на π , создается условие гашения колебаний, т. е. произойдет потеря когерентности из-за градиента деформации. В материале существуют области, размер которых составляет D в направлении нормали к отражающим плоскостям, и в которых сохраняются условия, близкие к условиям возникновения когерентного рассеяния. Эти области называются *областями когерентного рассеяния* (ОКР). Размеры этих областей зависят от величины микродеформации (чем выше градиент деформации, тем быстрее разность фаз достигнет π , следовательно, размеры ОКР малы). В разных локальных областях кристалла градиенты могут быть разными и можно предложить в качестве общей характеристики величину среднего размера ОКР — \bar{D} .

Таким образом, $\bar{\varepsilon}$ и \bar{D} — разные характеристики, отражающие разные стороны микродифракционных процессов.

Рассмотрим изображение поликристалла в обратном пространстве (рис. 7.12):

1. В пределах области D теряется когерентность. Если размер кристалла бесконечен, то соответствующий узел в обратной решетке (ОР) — это точка. Если размеры кристалла конечны, то узел ОР размывается в область величиной, обратной степени размытия. Величина размытия узла ОР будет $\pm 1/D$ в направлении, практически совпадающем с направлением радиус-вектора. Следовательно, сфера положений превращается в шаровой пояс толщиной $2/D$ (в направлении r^*), и область пересечения сферы положений со сферой Эвальда это не окружность, а шаровой пояс толщиной $2/D$. Характеристикой появляющегося уширения является центральный угол:

$$\Delta\Theta \approx \text{tg}\Delta\Theta \approx \Delta l/(1/\lambda) \approx \beta,$$

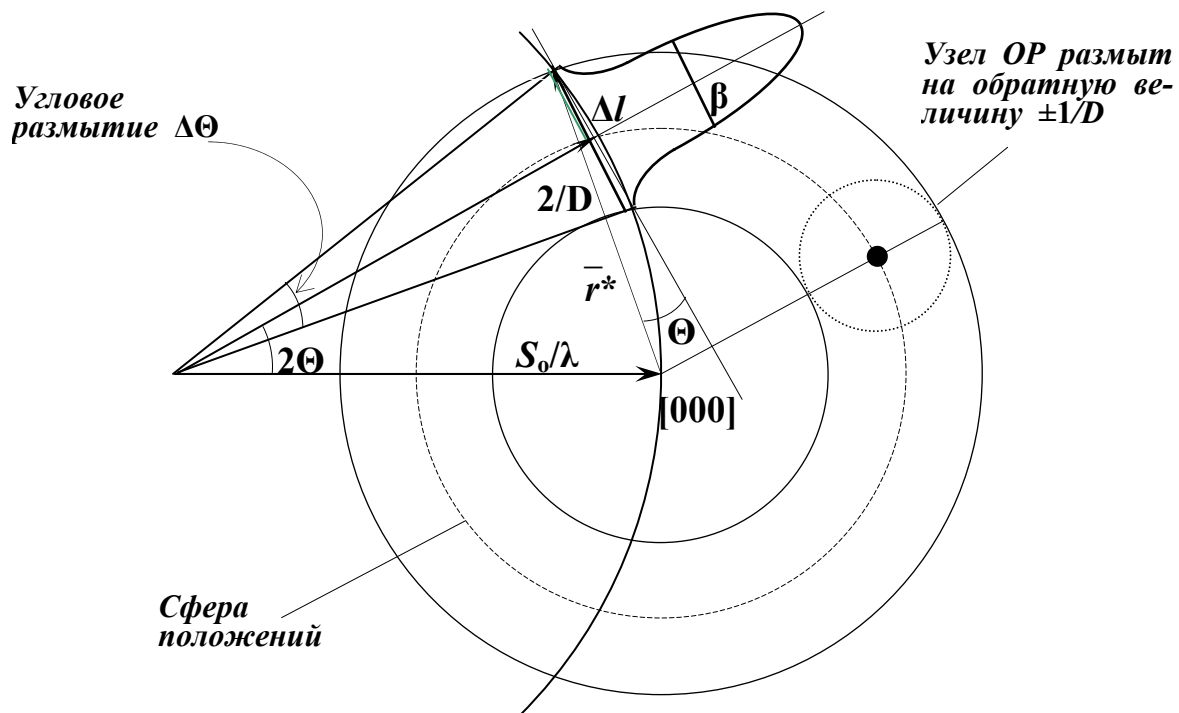


Рис. 7.12.Изображение измельчения ОКР поликристалла в обратном пространстве

Длина дуги:
$$\Delta l \approx \frac{2/\bar{D}}{\cos\Theta} = \frac{2}{\bar{D} \cdot \cos\Theta} \cdot \lambda = \beta. \quad (7.27)$$

$\Delta\Theta$ определяет размытие дифракционного максимума (угловая ширина β дифракционной линии):

$$\Delta\Theta = \frac{(2/\bar{D}) \cdot \lambda}{\cos\Theta}. \quad (7.28)$$

Вместо коэффициента «2» используется коэффициент « k ».

Тогда:
$$\beta = k\lambda / \bar{D} \cos\Theta;$$

Или:

$$\bar{D} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\Theta}. \quad (7.29)$$

где k — это коэффициент, который может быть определен как отношение полезного объема, занятого шарами в ячейке, к полному объему элементарной ячейки и величина его зависит:

а) от характера углового распределения величины интенсивности вдоль дифракционного профиля;

б) от способа задания полуширины пика (полуширина или интегральная ширина);

в) от способа определения ОКР — как корень кубический из объема области или как линейный размер для области определенной формы — шар, диск, параллелепипед или др.;

г) от характера распределения ОКР по размерам.

Для плотноупакованных структур (когда все шары одинакового радиуса) укладка в плоскости дает $k=0,907$; укладка в пространстве независимо от периодичности структуры дает $k=0,74$; наименее упакованные структуры (например, для кубической структуры в направлении тетраэдра k может достигать 1,387).

Обычно k берут равным 1,0 или 0,94.

2. $\bar{\varepsilon}=\Delta d/d$ — величина микродеформаций в зависимости от разбросов межплоскостных расстояний в локальном микрообъеме. В обратном пространстве будет определенное размытие узлов обратной решетки. В случае поликристаллического материала каждая единичная сфера положений размоется в шаровой пояс определенной величины. Если величина межплоскостного расстояния изменилась на величину Δd , то межплоскостным расстояниям, меняющимся от $d-\Delta d$ до $d+\Delta d$ соответствует сфера положений с толщиной стенок:

$$\frac{1}{d-\Delta d} - \frac{1}{d+\Delta d} = \frac{2\Delta d}{d^2 - \Delta d^2} \approx \frac{2\Delta d}{d^2},$$

где т. к. Δd — очень малая величина, Δd^2 можно пренебречь. Тогда длина дуги:

$$\Delta l = 2\Delta d/d^2$$

$$\frac{2\Delta d \cdot \lambda}{d^2 \cos\Theta} = \beta = \frac{2\lambda}{d \cdot \cos\Theta} \cdot \frac{\Delta d}{d} = 2 \cdot 2 \cdot \frac{\sin\Theta}{\cos\Theta} \cdot \bar{\varepsilon} = 4 \operatorname{tg}\Theta \cdot \bar{\varepsilon}. \quad (7.30)$$

Вместо «4» можно ввести коэффициент « k », зависящий от способа определений уширения, и который определяется характером распределения микроискажений в образце: при линейном распределении микроискажений $k=1$; при нормальном (гауссовом) — 1,4.

Тогда:
$$\bar{\varepsilon} = \frac{\beta}{4k \operatorname{tg}\Theta}; \quad (7.31)$$

Соотношения (7.29) и (7.31) называют *соотношениями Шеррера*.

Степень уширения дифракционных максимумов оценивают по величине полуширины профиля B (рис. 7.13), которая определяется как отношение площади, ограниченной линиями профиля и фона к высоте пика. Однако величина B включает в себя помимо, так называемого, *физического уширения* β (именно эта характеристика связана с микроискажениями решетки), долю уширения b , обусловленную *инструментальными факторами* (расхо-

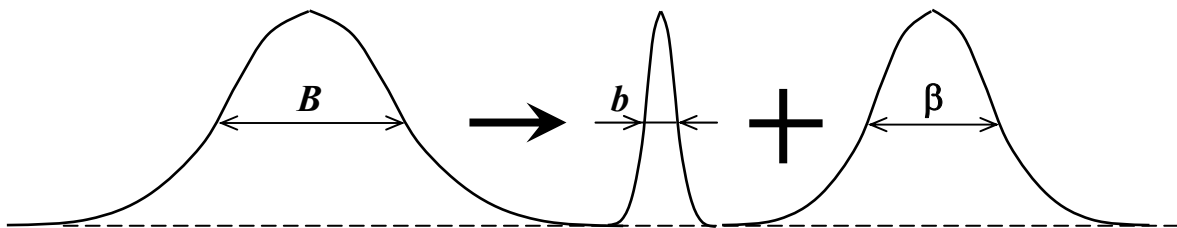


Рис. 7.13. Схема, показывающая составные части уширения дифракционного пика: B — величина уширения, определенная экспериментально; b — уширение эталонного образца; β — физическое уширение

димостью рентгеновского пучка, конечными размерами приемной щели детектора, неточностью выполнения юстировки и т. д.). Поэтому для определения физического уширения необходимо исключить инструментальную составляющую, что выполняется с помощью съемки соответствующих отражений эталона (считается, что для материала эталона отсутствуют факторы физического уширения).

В качестве параметров, характеризующих микродеформационное состояние, можно использовать величину средних (распределенных) микродеформаций $\bar{\varepsilon}$ (под действием хаотически распределенных дислокаций); и среднюю величину, так называемых, областей когерентного рассеяния \bar{D} (которые характеризуют величину градиентов микродеформаций).

При раздельном влиянии этих параметров на уширение профиля дифракционных линий, их можно определить по формулам Шеррера (7.29) и (7.31):

$$\bar{\varepsilon} = \beta / (4 \cdot \operatorname{tg} \Theta)$$

$$\bar{D} = 0,94\lambda / (\beta \cdot \cos \Theta),$$

Параметры микродеформационного состояния могут быть определены *методом аппроксимации*. В этом методе профиль дифракционных линий аппроксимируют в виде ряда аналитических функций, таких, например, как:

функция Гаусса: $y = \exp(-\alpha x)$;

функция Коши: $y = 1/(1+\alpha x)$;

квадратичная Коши: $y = 1/(1+\alpha x)^2$, или их комбинаций.

Предварительно необходимо выполнить разделение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ -дублета (рис. 7.14). Дальнейший расчет ведут, как правило, по профилю K_{α_1} -составляющей.

Если обозначить за $h(x)$ функцию распределения интенсивности в профиле дифракционного максимума (эксперименталь-

ного), тогда:

$$h(x) = \int f(y)g(x-y)dy, \quad (7.32)$$

где $f(x)$ — функция распределения интенсивности, обусловленная только *физическими* причинами уширения; $g(x)$ — функция распределения интенсивности для того же профиля эталонного образца (учитывающая инструментальную составляющую уширения); $x=2\Theta$.

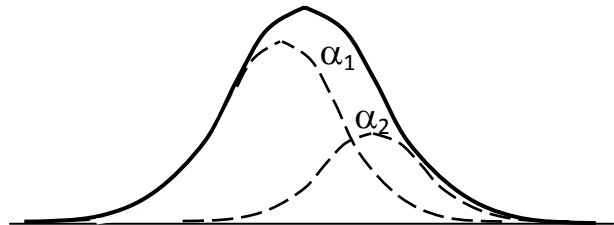


Рис. 7.14. Уширение пика, обусловленное взаимным наложением дублетных линий α_1 и α_2 .

Через B , b и β обозначим интегральную ширину для кривых $h(x)$, $g(x)$ и $f(x)$ соответственно, тогда полуширина профиля образца:

$$B = \int h(x)dx / h_{max}.$$

Одновременно полуширина равна:

$$B = \frac{b\beta}{\int f(x)g(x)dx}. \quad (7.33)$$

Подобрав вид аппроксимирующих функций для профиля образца и эталона, получают соотношение между уширениями дифракционной линии образца B , эталона b , и уширения так называемого физического профиля β . Из этого соотношения определяют величину β .

Затем, подбирая аппроксимирующие функции для описания составляющих компонент физического уширения, можно получить соотношение между общим физическим уширением β и составляющими уширения вследствие влияния распределенных микродеформаций (n) и составляющей физического уширения от влияния дисперсных областей когерентного рассеяния (m):

$$\beta = \frac{n \cdot m}{\int_{-\infty}^{+\infty} M(x)N(x)dx} . \quad (7.34)$$

Для отдельного определения этих составляющих, необходимо иметь информацию минимум для двух дифракционных линий, представляющих собой разные порядки дифракции, после чего по формулам (7.29) и (7.31) определяют \bar{D} и $\bar{\varepsilon}$.

Если:

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos\Theta_1}{\cos\Theta_2}, \quad (7.35)$$

уширение обусловлено только дисперсными размерами ОКР, тогда:

$$m = \frac{\lambda}{D \cos\Theta};$$

Если:

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\text{tg}\Theta_2}{\text{tg}\Theta_1}, \quad (7.36)$$

уширение обусловлено только распределенными микродеформациями:

$$n = 4\varepsilon \cdot \text{tg}\Theta.$$

Если соотношения β_2/β_1 не соответствуют ни отношению косинусов, ни отношению тангенсов, то имеем, очевидно, совместное влияние дисперсных ОКР и деформаций.

Экспериментально m и n не определить, их нужно задавать. Считается, что функция $N(x)$, описывающая долю уширения n пика, которая связана с микродеформациями, ближе к функции квадратичной Коши, а $M(x)$ — функция, описывающая уширение m , обусловленное измельчением ОКР, ближе к функции Коши или Гаусса.

Величина микронапряжений почти не зависит от выбора функции распределения интенсивности, в то время как ошибка в определении величины блоков при неправильном выборе функ-

ции распределения может быть более высокого порядка. Определяемые по уширению дифракционных линий микродеформации составляют $\bar{\varepsilon}=10^{-3}-10\cdot 10^{-5}$.

Чем больше величина микронапряжений, тем больше ошибка в определении размера ОКР. Чем меньше размер ОКР, тем шире отражения. Практически при размерах ОКР < 1 мкм размеры блоков можно определять по одной дифракционной линии. Отражения, полученные от кристаллических областей размером менее 5 нм (50 Å), обычно уширены настолько, что уже не отделяются от фона рассеяния. Такие образцы называются *рентгеноаморфными*.

Практически по соотношениям Шеррера можно определить среднюю величину ОКР $\bar{D}=50-2000$ Å. Большую величину не определить из-за малой величины уширения дифракционных линий.

В случае малых размеров мозаичных блоков (или ОКР) отражение имеет место не только под углом Брега.

В закаленных сталях и сильно деформированном Fe наблюдаются преимущественно микроискажения, при отпуске — уменьшение размера ОКР.

Иногда найденные параметры тонкой структуры можно использовать для некоторых расчетов.

Например, для расчета среднего уровня *микронапряжений* используется величина средних микродеформаций, тогда по закону Гука:

$$\bar{\sigma}_{\text{микро}} = \bar{\varepsilon} \cdot E. \quad (7.37)$$

Наличие микроискажений в решетке может быть связано с достаточно высокой плотностью дислокаций. Для оценки некой усредненной характеристики *плотности распределения дислокаций* в материале используют формулу:

$$\rho = k \cdot \beta^2 \frac{\text{ctg}^2 \Theta}{b^2}, \quad (7.38)$$

где β — физическое уширение (рад.); Θ — угол дифракции; b — вектор Бюргера дислокаций; k — выбирается исходя из ожидаемого соотношения краевых и винтовых дислокаций в материале, типа кристаллической решетки, индексов дифракции и определяется основными свойствами материала. Обычно $k \approx 1$ (для α -Fe можно брать $1,65 \cdot 10^{12} (\text{см} \cdot \text{град})^{-2}$).

Для рентгеновского метода определения плотности дислокаций пригодны сильные дифракционные линии, хорошо отделяющиеся от фона и не перекрывающиеся с другими линиями. Чтобы уменьшить *влияние текстуры* образца на результаты, отражающиеся плоскости должны обладать *большим множителем повторяемости*, а для уменьшения влияния упругой анизотропии направление нормалей отражающих плоскостей должно совпадать с направлением среднего модуля упругости.

В нормальных условиях для ГЦК решеток рекомендуется измерять интерференцию по плоскости (311), а для ОЦК — (211). Определять плотность дислокаций имеет смысл тогда, когда плотность дислокаций высока (например, после пластической деформации). Порядок определяемой величины $\rho \geq 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Вопросы по рентгеноструктурному анализу

1. Перечислите основные задачи металловедения, решаемые РСА.
2. Назовите основное свойство рентгеновского излучения, используемое в рентгеновском анализе?
3. Назовите типы излучения, применяемые в РСА?
4. Принцип действия селективно-поглощающих фильтров.
5. Перечислите факторы, влияющие на интенсивность дифрагированного излучения.

6. Перечислите методы получения дифракционных рентгенограмм и задачи решаемые каждым из этих методов.

7. Какие методы используются для изучения поликристаллов? (монокристаллов?)

8. На чем основаны рентгеновские методы качественного и количественного фазового анализа?

9. По изменению какой характеристики на дифрактограмме рассчитывают остаточные напряжения первого рода?

10. Как влияют на профиль дифракционного пика микроискажения и размеры ОКР?

8. МИКРО-РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

8.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Рентгеноспектральный микроанализ основан на тех же принципах, что и «обычный» эмиссионный рентгеноспектральный анализ. Для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) также используют два типа спектрометров (бескристальный, либо с кристаллом-анализатором). Отличие РСМА в том, что возбуждение первичного излучения осуществляется в сравнительно малых объемах образца очень узким электронным зондом, подобным используемому в растровом электронном микроскопе (РЭМ). Поэтому базой для рентгеновского микроанализа служит электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа.

При взаимодействии электронного зонда с образцом (рис. 8.1 и 8.2) одним из возможных возбуждаемых сигналов является рентгеновское излучение, которое можно разделить на тормозное и характеристическое.

При рентгеноспектральном микроанализе тормозное излучение нежелательно, так как вносит основной вклад в увеличение уровня фона и не может быть исключено. Это вызывает необходимость оптимизации условий возбуждения излучения для получения наиболее высокого соотношения сигнал / фон и, следовательно, увеличения чувствительности прибора.

Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр. В качестве примера фрагмент подобного спектра приведен на рис. 8.3. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию (*K*-, *L*-, *M*-серии).

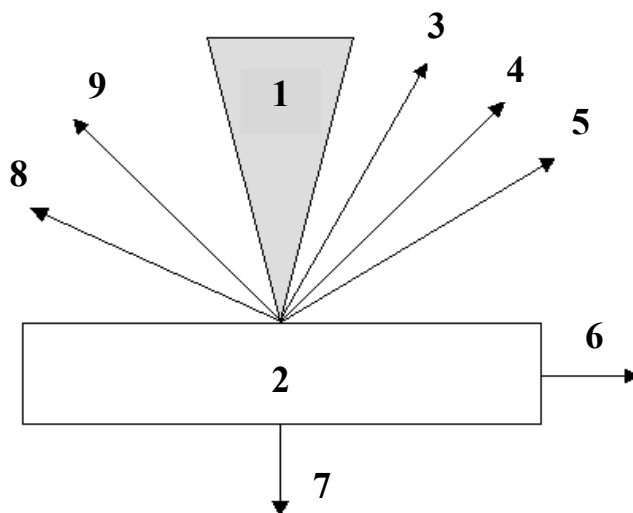


Рис. 8.1. Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом: 1 – электронный луч, 2 – объект, 3 – отраженные электроны, 4 – вторичные электроны, 5 – Оже-электроны, 6 – ток поглощенных электронов, 7 – прошедшие электроны, 8 – катодоллюминесцентное излучение, 9 – рентгеновское излучение

По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения и атомного номера химического элемента:

$$E = p (Z - q)^2, \quad (8.1)$$

где E — энергия, Z — атомный номер эмитирующего атома; p и q — константы.

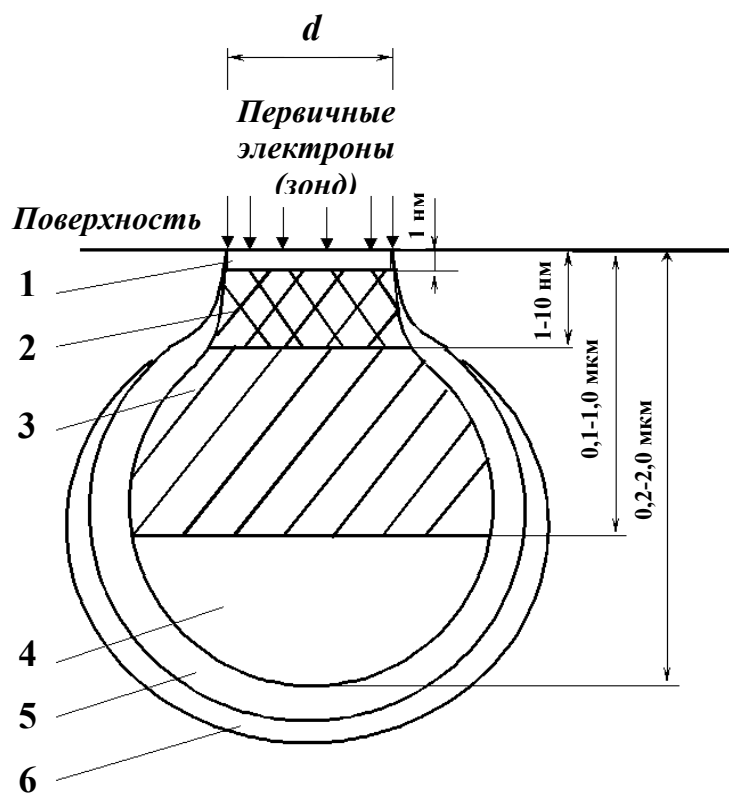


Рис. 8.2. Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов (зонд):

Области генерации: 1 – Оже-электронов, 2 – вторичных электронов, 3 – отраженных электронов, 4 – характеристического рентгеновского излучения, 5 – тормозного рентгеновского излучения, 6 – флуоресценции

Если можно определить энергии или длины волн эмитированного спектра, то можно сделать выводы об элементах, содержащихся в образце. Это основа рентгеноспектрального анализа. Если по характеристическому спектру можно определить интенсивность линий участвующих элементов (как правило, α -линий) и измерить их интенсивность, то на этой основе можно выполнить количественный анализ элементов.

Количественный рентгеноспектральный анализ обычно проводится методом трех поправок (ZAF), предложенный Кастеном.

В основе метода лежит измерение в одинаковых условиях интенсивности рентгеновского излучения i -того элемента образца (J_i) и эталона известного состава, содержащего данный элемент ($J_{(i)}$) за вычетом величины интенсивности тормозного рентгеновского

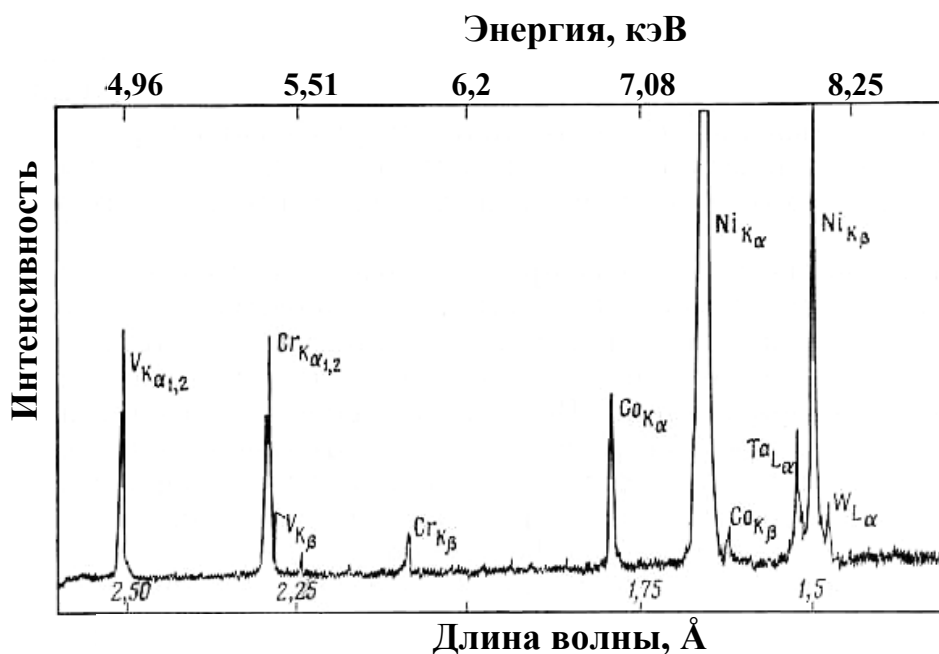


Рис. 8.3. Фрагмент спектра при рентгеноспектральном микроанализе

излучения — фона. Весовая концентрация C_i элемента i определяется как:

$$C_i = (ZAF)_i J_i / J_{(i)} C_{(i)}, \quad (8.2)$$

где $C_{(i)}$ — весовая доля элемента в эталоне; Z_i — поправка на разницу в среднем атомном номере между образцом и эталоном, обусловлена отражением и торможением электронов; A_i — поправка на поглощение рентгеновского излучения в образце, определяется энергией зонда, углом выхода рентгеновского излучения и массовым коэффициентом поглощения для интересующего элемента в образце; F_i — поправка на флюоресценцию за счет вторичного возбуждения рентгеновского излучения элемента i излучением других элементов и тормозным излучением.

Для определения величин поправок используются различные методы расчета, которые отличаются различной степенью точности, границами применимости и продолжительностью операций. Современная аппаратура обычно имеет несколько вариантов программы расчета поправок.

8.2. УСТРОЙСТВО И РАБОТА РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА

При проведении спектрального микроанализа в систему РЭМ вводится рентгеновский спектрометр. Спектрометры могут быть различного типа. Если спектрометр определяет интенсивность излучения J как функцию длины волны λ , то он относится к типу спектрометров волновой дисперсии, а когда представляет J как функцию энергии E , то является энергетическим дисперсионным спектрометром.

В *спектрометрах волновой дисперсии* (СВД) возбужденное в образце рентгеновское излучение попадает на кристалл-анализатор и «отражается» от него под разными углами Θ в зависимости от длины волны λ в соответствии с законом Вульфа-Брэгга. Отраженное излучение регистрируется пропорциональным счетчиком. С помощью спектрометра можно определить элементы с порядковыми номерами от $Z = 4$ (Be) до $Z = 92$ (U). Это требует регистрации излучений с большим интервалом длин волн и, соответственно, применения легко заменяемого набора кристаллов.

Основой *энергетического дисперсионного спектрометра* (ЭДС) служит полупроводниковый детектор. Сигнал с детектора подается в многоканальный анализатор, который позволяет регистрировать и просматривать на экране монитора спектр, включающий пики от всех элементов, входящих в образец.

Большим преимуществом энергетических дисперсионных спектрометров является то, что энергия всех падающих квантов может быть обработана одновременно. В результате этого для снятия рентгеновского спектра требуется всего лишь несколько минут, в то время как при работе со спектрометрами волновой дисперсии необходимо затратить на ту же операцию один или несколько часов. Недостатком ЭДС является примерно на порядок меньшее энергетическое разрешение по сравнению с СВД и возможность идентифицировать элементы начиная только с порядкового номера $Z = 11$ (Na).

8.3. ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Рентгеноспектральным микроанализом не удастся определить в составе сплава легкие элементы с порядковым номером меньше 4. Возникают такие трудности и с выявлением элементов, когда на линии K -серии одного элемента накладываются линии L - или M -серии другого элемента.

Например, на линию K_L азота практически накладывается линия L_j титана. В этом случае прибор регистрирует суммарную интенсивность излучения, что приведёт к ошибке в определении концентрации азота в сплаве.

Важной характеристикой рентгеноспектрального микроанализа является его локальность, т. е. объем вещества, в котором возбуждается характеристическое рентгеновское излучение. Он определяется в первую очередь диаметром электронного зонда на образце и зависит от ускоряющего напряжения и химического состава материала. Диаметр зонда обычно составляет 0,1 до 0,5 мкм. Для получения надежных результатов количественного

анализа рекомендуется, чтобы исследуемый объект (фаза включения) имел размеры не менее 5 мкм.

Чувствительность метода (предел обнаружения) оценивается как доля элемента в массовых процентах, которая еще может быть выявлена в данной матрице. Она зависит от отношения интенсивности сигнала к уровню фона, т. е. от выбранной для анализа серии рентгеновских линий, продолжительности измерений, величины ускоряющего напряжения и, в существенной мере, от химического состава матрицы. Наилучший вариант анализа, когда определяется содержание элемента с большим порядковым номером Z в матрице с малым Z . В целом можно считать, что для элементов с $Z > 10$ достигается предел обнаружения на уровне 0,01 % (по массе) и ниже. Для элементов с меньшим значением Z он составляет только 0,1 % (по массе).

Точность количественного анализа определяется инструментальными ошибками, а также точностью внесения поправок.

Ошибка, вносимая корректировочным расчетом поправок, представляет собой систематическую ошибку, которая остается постоянной. Инструментальные ошибки, возникающие непосредственно в процессе измерений, будут определять степень воспроизводимости анализа. В частности, на ошибки влияют следующие факторы: точность установки угла Θ спектрометра, соответствующего максимуму интенсивности рентгеновского излучения; стабильность работы электроники; статистика импульсов; качество подготовки шлифа; процессы диффузии и испарения при электронной бомбардировке образца; наложение линий спектра; правильность установки уровня фона.

В зависимости от задач исследования можно осуществлять анализ материала в точке, сканированием вдоль выбранной линии или по площади участка микрошлифа. Анализ распределения элементов может быть выполнен в качественном, полуколичественном и количественном виде.

Количественный анализ осуществляется в точке. Для его проведения подбираются определенные условия, обеспечивающие высокую чувствительность и точность анализа.

При качественном анализе определяется тип элементов, входящих в состав исследуемого участка образца. Если образец имеет несколько фаз (участков), химический состав которых неизвестен, то выполняется качественный анализ каждой фазы.

Качественный анализ обычно используется для определения характера распределения элементов по площади шлифа. Это реализуется путем получения рентгеновского растрового изображения, аналогично формированию изображений во вторичных электронах РЭМ. В тот момент, когда сигнал, свидетельствующий о наличии того или иного элемента, поступает на кинескоп прибора, на экране появляется светлая точка. Плотность точек является ориентировочной мерой концентрации исследуемого элемента. По этим данным можно приближенно судить о составе различных участков шлифа, в частности, о распределении элементов по границам зерен, составе вторых фаз и т. д. Следует иметь в виду, что малые количества элементов этим методом обнаружить нельзя, так как при сканировании продолжительность регистрации в каждой точке невелика, что приводит к ошибке счета. После качественного анализа часто проводят количественный анализ в отдельно выбранных точках. По полученным данным программное обеспечение позволяет определять тип фазы, исходя из ее химического состава.

Полуколичественный анализ реализуется, если требуется определить распределение элементов вдоль линий (линейный анализ). Он осуществляется сканированием поверхности образца электронным лучом в заданном направлении с одновременным получением на экране диаграммы изменения интенсивности рентгеновского излучения и, следовательно, концентрации анализируемого элемента. При использовании соответствующих

эталонов можно задать масштаб концентрации, позволяющий полуколичественно оценить изменение концентрации. В современных микронзондах линейный анализ выполняется почти исключительно методом шагового сканирования, т. е. путем последовательного проведения анализа в отдельных точках. Таким образом осуществляется количественное определение концентрации элементов с заданной точностью.

8.4. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА

РСМА используется для исследования распределения компонентов и примесей в сталях и сплавах. Отличительной особенностью рентгеноспектрального микроанализа в сравнении с другими методами химического анализа, например, такими как спектральный эмиссионный анализ, лазерный спектральный анализ, является его высокая локальность. В этой связи применение РСМА оказалось весьма эффективным, а иногда и единственным способом при решении следующих задач:

- 1) качественного и количественного анализа химического состава для идентификации различных фаз и включений;
- 2) анализа распределения элементов с целью изучения дендритной ликвации, микросегрегаций и т. п.;
- 3) определения толщины различных покрытий на изделиях, а также исследования диффузионных процессов, например, при химико-термической обработке, спекании порошковых материалов и т. д.

В общем случае РСМА может быть использован для анализа металлов, стекол, керамики, различных композиционных материалов, а также широкого класса органических и биологических образцов.

Вопросы по микро-рентгеноспектральному анализу

1. На чем основаны методы качественного и количественного рентгеноспектральных анализов?
2. Охарактеризуйте типы рентгеноспектральных микроанализаторов.
3. Чем определяется локальность рентгеноспектрального анализа?
4. От чего зависит чувствительность рентгеноспектрального анализа?
5. Перечислите задачи, решаемые методами рентгеноспектрального анализа.

9. ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

9.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СКАНИРУЮЩИХ ЗОНДОВЫХ МИКРОСКОПАХ

Одной из важнейших задач современного материаловедения является исследование поверхности твердых тел. Традиционные методы исследования поверхности, такие как рентгеновская или ионная дифракция, дифракция медленных электронов, электронная Оже-спектроскопия, позволяют получать усредненную по поверхности образца картину расположения атомов, но не дают возможности своими глазами увидеть атомную структуру. Все эти методы, работающие только в вакууме, позволяют разрешать детали нанометрового масштаба, но при этом возможно повреждение образца пучком высокоэнергетических частиц. Кроме того, они не позволяют непосредственно получать информацию о высоте поверхностных деталей.

Частично эти проблемы удалось решить с помощью *сканирующей туннельной микроскопии* (СТМ). В начале 1980-х годов СТМ ослепляла мир первыми экспериментально полученными изображениями поверхности кремния с атомным разрешением.

Однако новые, практически неограниченные возможности открылись с изобретением *атомного силового микроскопа* (АСМ), с помощью которого стало возможным изучать рельеф не только проводящих, но и диэлектрических материалов. С тех пор области применения *сканирующей зондовой микроскопии* (СЗМ) значительно расширились.

В настоящее время СЗМ используется в большом многообразии дисциплин, как в фундаментальных научных исследованиях, так и прикладных высокотехнологичных разработках. Многие научно-исследовательские институты страны оснащаются аппа-

ратурой для зондовой микроскопии. В связи с этим постоянно растет спрос на высококлассных специалистов.

9.1.1. Типы сканирующих зондовых микроскопов

Общепринятая аббревиатура сканирующей зондовой микроскопии — СЗМ. Основное отличие разных методов зондовой микроскопии состоит в типе применяемого зонда:

1) *сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)*. Металлическое острие и проводящая поверхность исследуемого образца образуют туннельный переход. В микроскопе измеряют величину электрического тока туннельного перехода;

2) *сканирующий силовой микроскоп (ССМ)*. В качестве зонда используется микроострие, закрепленное на упругой микроконсоли. В ССМ регистрируется сила взаимодействия между микроострием и поверхностью образца. Для ССМ часто используется и другое название — *атомно-силовой микроскоп (АСМ)*, которое указывает на локальный характер силового взаимодействия.

Ниже приведена хронология появления различных приборов семейства зондовых микроскопов:

1) Сканирующий туннельный микроскоп — G. Binnig, H. Rohrer (1981).

2) Сканирующий ближнепольный оптический микроскоп — D. W. Pohl (1982).

3) Сканирующий емкостной микроскоп — J. R. Matey, J. Blanc (1984).

4) Сканирующий тепловой микроскоп — C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe (1985).

5) Атомно-силовой микроскоп (сканирующий силовой микроскоп) — G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber (1986).

6) Сканирующий бесконтактный микроскоп — Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe (1987).

7) Магнитно-силовой микроскоп — Y. Martin, H. K. Wickrama-singhe (1987).

8) Сканирующий фрикционный микроскоп — С. М. Mate, G. M. McClelland, S. Chiang (1987).

9) Электростатический силовой микроскоп — Y. Martin, D. W. Abraham, H. K. Wickramasinghe (1987).

10) Сканирующий микроскоп неупругого туннелирования — D. P. E. Smith, D. Kirk, C. F. Quate (1987).

Здесь можно продолжить и далее перечисление различных типов микроскопов, родоначальником которых стал сканирующий туннельный микроскоп. Этот список также, по всей видимости, будет расширен в ближайшее время в результате изобретения новых модификаций зондовых микроскопов.

Основное отличие зондовых микроскопов друг от друга лежит в применении различных микрозондов, с помощью которых проводится измерение локальных свойств и характеристик поверхности. В туннельном микроскопе основным измеряемым параметром является туннельный ток между иглой и образцом, в атомно-силовом микроскопе контролируется сила взаимодействия между микроострием и поверхностью образца.

В другой модификации зондового микроскопа — сканирующем оптическом микроскопе ближнего поля — в качестве зонда фигурирует оптическое волокно с миниатюрной диафрагмой. При сканировании образца манипулятор перемещает диафрагму вблизи поверхности. Излучение лазерного источника, проходя через диафрагму, освещает исследуемую поверхность. В микроскопе такой конструкции регистрируют рассеянный или переизлученный свет. В результате того, что рассеяние света происходит в ближней зоне (на расстоянии от излучающей диафрагмы меньшем, чем длина волны света), удастся преодолеть принципиальное ограничение обычной оптической микроскопии

по разрешающей способности: становятся заметными детали поверхности размером в десятки нанометров.

9.1.2. Принцип работы сканирующих зондовых микроскопов

В сканирующей зондовой микроскопии исследование рельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальных зондов. Расстояние между зондом и поверхностью образца при работе составляет примерно 0,1 – 10 нм.

Работа СЗМ основана на использовании различного рода взаимодействий между зондом и поверхностью исследуемого образца, но все СЗМ имеют общую структуру и компоненты (рис. 9.1).



Рис. 9.1. Структурная схема сканирующего зондового микроскопа (для приборов, в которых сканирование осуществляется образцом)

Принцип их работы заключается в следующем. С помощью системы грубого позиционирования измерительный зонд подводится к поверхности исследуемого образца. При приближении образца и зонда на расстояние менее сотни нанометров последний начинает взаимодействовать с поверхностными структурами анализируемой поверхности. Перемещение зонда вдоль поверхности осуществляется с помощью сканирующего устройства. Датчик положения зонда непрерывно отслеживает позицию зонда относительно образца и через систему обратной связи передает данные о ней в компьютерную систему, управляющую движением сканера. В современных зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд-поверхность достигает величины $\sim 0,01 \text{ \AA}$. Компьютерная система служит, кроме управления сканером, также для обработки данных от зонда, анализа и отображения результатов исследования поверхности.

Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и другие.

9.2. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ СОВРЕМЕННЫХ СКАНИРУЮЩИХ ЗОНДОВЫХ МИКРОСКОПОВ

9.2.1. Сканирующие элементы (сканеры) зондовых микроскопов

При работе зондовых микроскопов необходимо контролировать рабочее расстояние зонд-образец и осуществлять перемещения зонда в плоскости образца с высокой точностью (на уровне долей ангстрема). Эта задача решается с помощью специальных манипуляторов — сканирующих элементов (*сканеров*).

Сканирующие элементы зондовых микроскопов изготавливаются из пьезоэлектриков — материалов, меняющих свои размеры во внешнем электрическом поле. Наибольшее распространение получили преобразователи из пьезокерамических материалов. Пьезокерамика представляет собой поляризованный поликристаллический материал, получаемый методами спекания порошков из кристаллических сегнетоэлектриков. Поляризация керамики производится следующим образом. Керамику нагревают выше температуры Кюри (температура, при нагреве выше которой исчезают ферромагнитные свойства материала; для большинства пьезокерамик эта температура менее 300 °С), а затем медленно охлаждают в сильном (порядка 3 кВ/см) электрическом поле. После остывания пьезокерамика имеет наведенную поляризацию и приобретает способность изменять свои размеры (увеличивать или уменьшать в зависимости от взаимного направления вектора поляризации и вектора внешнего электрического поля).

В сканирующей зондовой микроскопии широкое распространение получили трубчатые пьезоэлементы. Они позволяют получать достаточно большие перемещения объектов при относительно небольших управляющих напряжениях. Трубчатые пьезоэлементы представляют собой полые тонкостенные цилиндры, изготовленные из пьезокерамических материалов. Обычно электроды в виде тонких слоев металла наносятся на внешнюю и внутреннюю поверхности трубки, а торцы трубки остаются непокрытыми.

При прикладывании разности потенциалов между внутренним и внешним электродами трубка изменяет свои продольные размеры. При одном и том же напряжении удлинение трубки будет тем больше, чем больше ее длина и чем меньше толщина ее стенки.

На сегодняшний день в сканирующей зондовой микроскопии наиболее широко используются сканеры, изготовленные на

основе одного трубчатого элемента. Общий вид трубчатого сканера и схема расположения электродов представлены на рис. 9.2.

Материал трубки имеет радиальное направление вектора поляризации.

Внутренний электрод обычно сплошной. Внешний электрод сканера разделен по образующим цилиндра на четыре секции. При подаче противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение участка

трубки в том месте, где направление поля совпадает с направлением поляризации, и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны. Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении. Таким образом осуществляется сканирование в плоскости X, Y .

Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубки по оси Z . Таким образом можно реализовать трехкоординатный сканер на базе одной пьезотрубки.

Применение пьезокерамик существенно ограничивается некоторыми недостатками, отрицательно влияющими на работу сканирующих элементов.

Одним из таких недостатков является нелинейность пьезоэлектрических свойств. На рис. 9.3 в качестве примера приведена зависимость величины смещения пьезотрубки в направлении Z от величины приложенного поля. В общем случае (особенно при

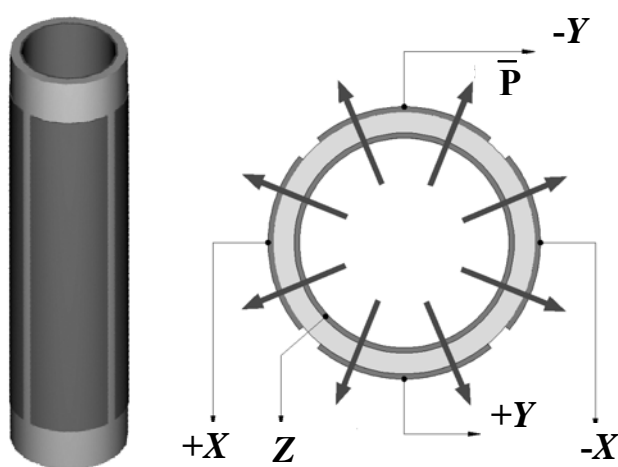


Рис. 9.2. Трубчатый пьезосканер

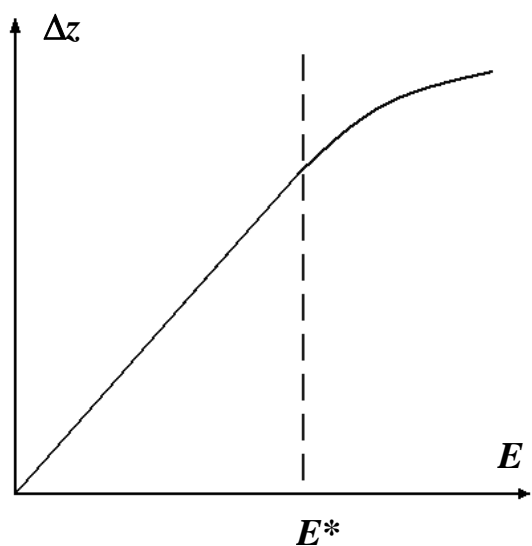


Рис. 9.3. Схематичное изображение зависимости смещения керамики от величины приложенного электрического поля

больших управляющих полях) пьезокерамики характеризуются нелинейной зависимостью деформации от поля (или от управляющего напряжения).

Типичные значения полей E^* , при которых начинают сказываться нелинейные эффекты, составляют порядка 100 В/мм. Поэтому для корректной работы сканирующих элементов обычно используются управляющие поля в области линейности керамики ($E < E^*$).

Другим недостатком пьезокерамик является так называемый крип (*creep* — ползучесть) — запаздывание реакции на изменение величины управляющего электрического поля. На рис. 9.4 схематично показаны временные диаграммы изменения управляющих полей и соответствующих смещений сканера по оси Z и в плоскости X, Y .

Наличие крипа приводит к тому, что в СЗМ изображениях наблюдаются геометрические искажения, связанные с этим эффектом. Особенно сильно крип сказывается при выводе сканера в заданную точку для проведения локальных измерений и на начальных этапах процесса сканирования. Для уменьшения влияния крипа керамики применяются временные задержки в указанных процессах, позволяющие частично скомпенсировать запаздывание сканера.

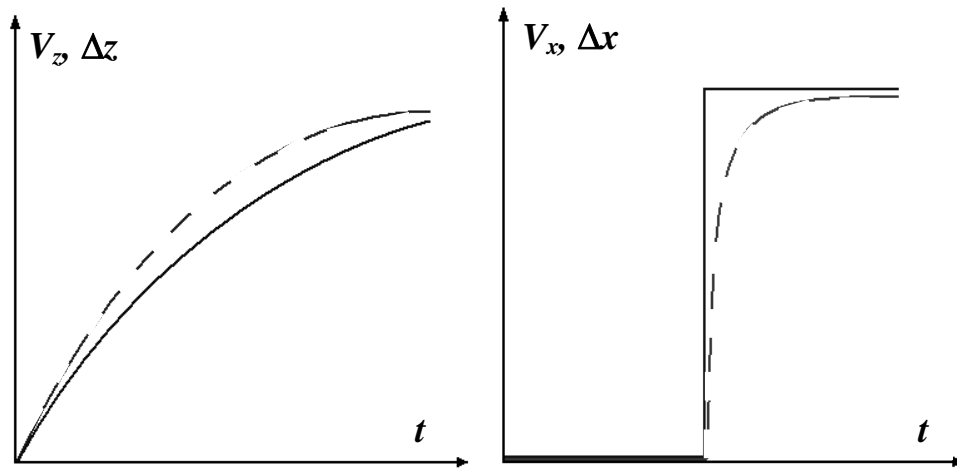


Рис. 9.4. Схематические временные диаграммы изменения управляющего поля: а — на Z -электроре в цепи обратной связи; б — на X -электроре в процессе сканирования (показаны черным цветом).

Пунктиром схематично показаны зависимости, соответствующие реакции сканера на изменение управляющих напряжений

Еще одним недостатком пьезокерамик является неоднозначность зависимости удлинения от направления изменения электрического поля (гистерезис).

Это приводит к тому, что при одних и тех же управляющих напряжениях пьезо керамика оказывается в различных точках траектории в зависимости от направления движения (рис. 9.5). Для исключения искажений СЗМ изображений, обусловленных гистерезисом пьезо керамики, регистрацию информации при сканировании образцов производят только на одной из ветвей зависимости.

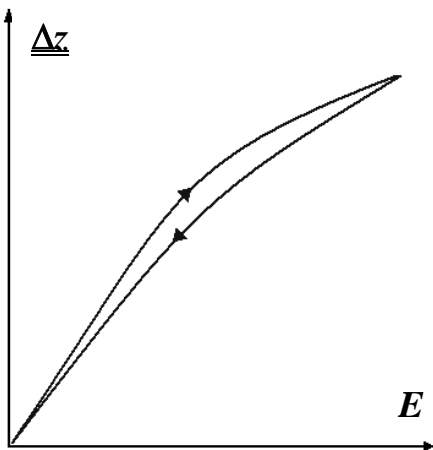


Рис. 9.5. Зависимость величины смещения пьезотрубки

9.2.2. Устройства прецизионного перемещения зонда и образца

Одной из важных технических задач в сканирующей зондовой микроскопии является необходимость прецизионного перемещения зонда и образца с целью образования узкого рабочего промежутка. Для решения этой проблемы применяются различные типы устройств, осуществляющих перемещения объектов с высокой точностью.

В современных СЗМ наибольшее распространение получили различного рода шаговые двигатели.

Шаговые электродвигатели (ШЭД) представляют собой электромеханические устройства, которые преобразуют электрические импульсы в дискретные механические перемещения. Важным преимуществом шаговых электродвигателей является то, что они обеспечивают однозначную зависимость положения ротора от входных импульсов тока, так что угол поворота ротора определяется числом управляющих импульсов. В ШЭД вращающий момент создается магнитными потоками, создаваемыми полюсами статора и ротора, которые соответствующим образом ориентированы друг относительно друга. Статор изготавливается из материала с высокой магнитной проницаемостью и имеет несколько полюсов. Если одна из обмоток шагового электродвигателя запитана, то ротор принимает определенное положение. Выключая ток в данной обмотке и включая в другой, можно перевести ротор в следующее положение и т. д. Это приводит к тому, что при одних и тех же управляющих напряжениях пьезокерамика оказывается в различных точках траектории в зависимости от направления движения (рис. 9.5). Для исключения искажений СЗМ изображений, обусловленных гистерезисом пьезокерамики, регистрацию информации при сканировании образцов производят только на одной из ветвей зависимости. Таким образом,

управляя током обмоток, можно осуществлять вращение ротора ШЭД в шаговом режиме. Он будет находиться в этом положении до тех пор, пока внешний приложенный момент не превысит некоторого значения, называемого моментом удержания.

Требования хорошей изоляции приборов от внешних вибраций и необходимость работы зондовых микроскопов в условиях вакуума накладывают ограничения на применение чисто механических устройств для перемещений зонда и образца. В связи с этим широкое распространение в зондовых микроскопах получили устройства на основе пьезоэлектрических преобразователей (шаговые пьезодвигатели), позволяющие осуществлять дистанционное управление перемещением объектов.

9.2.3. Защитные приспособления для зондовых микроскопов

Различного рода внешние воздействия во время сканирования автоматически воздействуют на получаемое изображение, поэтому для корректной работы сканирующих зондовых микроскопов необходимо создание особых условий и приспособлений.

Защита от вибраций

Любая конструкция сканирующего зондового микроскопа представляет собой колебательную систему, имеющую целый набор собственных резонансных частот. Внешние механические воздействия на частотах, совпадающих с ними, вызывают явления резонанса в конструкции измерительных головок, что приводит к колебаниям зонда относительно образца и воспринимается как паразитный периодический шум, искажающий и размывающий СЗМ изображения поверхности образцов. С целью уменьшения влияния внешних вибраций измерительные головки изготавливают из массивных металлических деталей, имеющих высокие (более 100 кГц) частоты. Наименьшими резонансными частотами обладают сканирующие элементы зондовых микроскопов. В

конструкциях современных микроскопов приходится идти на компромисс между величиной максимального поля обзора сканирующего элемента и его резонансной частотой. Типичными для сканеров являются резонансные частоты в диапазоне 10–100 кГц.

Для защиты приборов от внешних вибраций применяются различные типы виброизолирующих систем. Условно виброизолирующие системы можно разделить на пассивные и активные. Основная идея, заложенная в пассивные виброизолирующие системы, заключается в следующем. Амплитуда вынужденных колебаний механической системы быстро спадает при увеличении разницы между частотой возбуждающей силы и собственной резонансной частотой системы. Поэтому внешние воздействия с частотами много большими собственных частот практически не оказывают заметного влияния на колебательную систему. Следовательно, если поместить измерительную головку зондового микроскопа на виброизолирующую платформу или на упругий подвес, то на корпус микроскопа пройдут лишь внешние колебания с частотами, близкими к резонансной частоте виброизолирующей системы. Поскольку собственные частоты головок СЗМ составляют 10–100 кГц, то, выбирая резонансную частоту виброизолирующей системы достаточно низкой (порядка 5–10 Гц), можно весьма эффективно защитить прибор от внешних вибраций. С целью гашения колебаний на собственных резонансных частотах в виброизолирующие системы вводят диссипативные элементы с вязким трением.

Таким образом, для обеспечения эффективной защиты необходимо, чтобы резонансная частота виброизолирующей системы была как можно меньше. Однако на практике реализовать очень низкие частоты трудно.

Для защиты головок СЗМ успешно применяются также активные системы подавления внешних вибраций. На практике

применяются многоступенчатые конструкции виброизолирующих систем различного типа, позволяющие существенно повысить степень защиты приборов от внешних вибраций.

Защита от акустических шумов

Еще одним источником вибраций элементов конструкции зондовых микроскопов являются акустические шумы различной природы.

Особенностью акустических помех является то, что акустические волны непосредственно воздействуют на элементы конструкции головок СЗМ, что приводит к колебаниям зонда относительно поверхности исследуемого образца. Для защиты СЗМ от акустических помех применяются различные защитные колпаки, позволяющие существенно снизить уровень акустической помехи в области рабочего промежутка микроскопа. Наиболее эффективной защитой от акустических помех является размещение измерительной головки зондового микроскопа в вакуумной камере.

Стабилизация термодрейфа положения зонда над поверхностью

Одной из важных проблем СЗМ является задача стабилизации положения зонда над поверхностью исследуемого образца. Главным источником нестабильности положения зонда является изменение температуры окружающей среды или разогрев элементов конструкции зондового микроскопа во время его работы.

Типичные значения коэффициентов расширения материалов составляют 10^{-5} – 10^{-6} град⁻¹. Таким образом, при нагреве тела длиной 10 см на 1 °С его длина увеличивается на величину порядка 1 мкм. Такие деформации весьма существенно влияют на работу зондовых микроскопов. Для уменьшения термодрейфа применяют термостатирование измерительных головок СЗМ или вводят в конструкцию головок термокомпенсирующие элементы.

9.3. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ

Исторически первым в семействе зондовых микроскопов появился сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). Принцип его работы основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле (рис. 9.6).

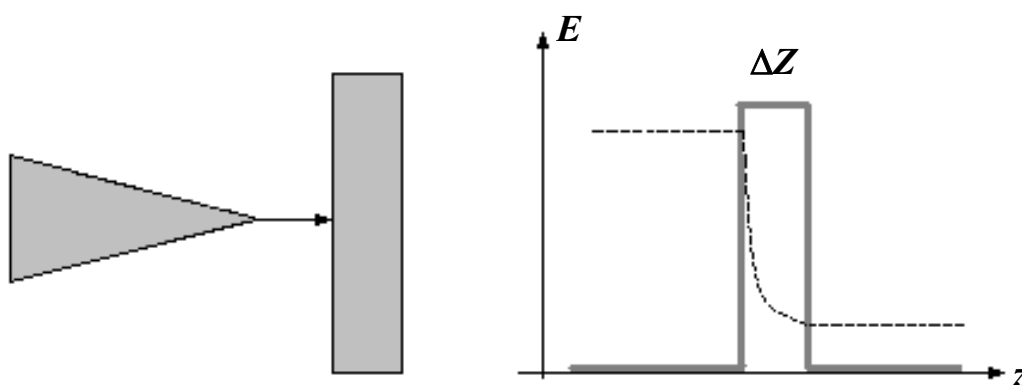


Рис. 9.6. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе

9.3.1. Физические основы туннелирования

В основе действия сканирующего туннельного микроскопа лежит квантовый эффект, который заключается в способности электронов туннелировать сквозь достаточно узкий потенциальный барьер, ширина d которого сопоставима с длиной волны де Бройля электронов.

В первом порядке теории возмущений ток между двумя проводниками, разделёнными таким барьером, может быть записан в виде:

$$I(V) = \frac{2\pi\pi}{\hbar} \sum_{r,l} [f(E_r) - f(E_l)] |M_{rl}|^2 \delta(E_l + eV - E_r), \quad (9.1)$$

где e — заряд электрона; \hbar — постоянная Планка; $f(E)$ — функция распределения Ферми; V — напряжение смещения между проводниками-электродами; M_{rl} — туннельный матричный элемент между электронными состояниями левого и правого электродов с волновыми функциями ψ_r и ψ_l ; E_r и E_l — энергии этих состояний; $\delta(E_l + eV - E_r)$ — дельта-функция, выражающая закон сохранения энергии при туннелировании. Для квазинепрерывного спектра электронных состояний в электродах ВАХ туннельного контакта может быть описана выражением.

$$I(V) = C \int_0^{\infty} g_r(E) \cdot g_l(E) \cdot D(E) \cdot [f(E) - f(E + eV)] dE, \quad (9.2)$$

где C — константа; $D(E)$ — коэффициент прозрачности туннельного барьера; $g_r(E)$ и $g_l(E)$ — плотность делокализованных электронных состояний соответственно в правом и левом электродах контакта.

Формула (9.2) достаточно хорошо описывает большинство экспериментальных кривых.

Рассмотрим туннельный контакт между металлическим и полупроводниковым электродами (рис. 9.7.а, б). При надлежащем выборе материала для металлического электрода можно предположить, что плотность электронных состояний в нём практически не изменяется в интервале энергий, актуальном для полупроводникового материала (по крайней мере, для узкозонных полупроводников).

В этом случае можно пренебречь энергетической зависимостью плотности электронных состояний в металле и включить её в предынтегральную константу C . В пределе низких температур, при аппроксимации функции распределения Ферми в виде ступеньки, выражение для ВАХ туннельного контакта металл-

полупроводник (МДП — контакт) в системе отсчета энергии, привязанной к полупроводниковому электроду, приобретает вид:

$$I(V) = C \int_{E_F}^{E_F+eV} g(E) \cdot D(E) dE, \quad (9.3)$$

где $g(E)$ и E_F — плотность электронных состояний и уровень Ферми в полупроводниковом электроде.

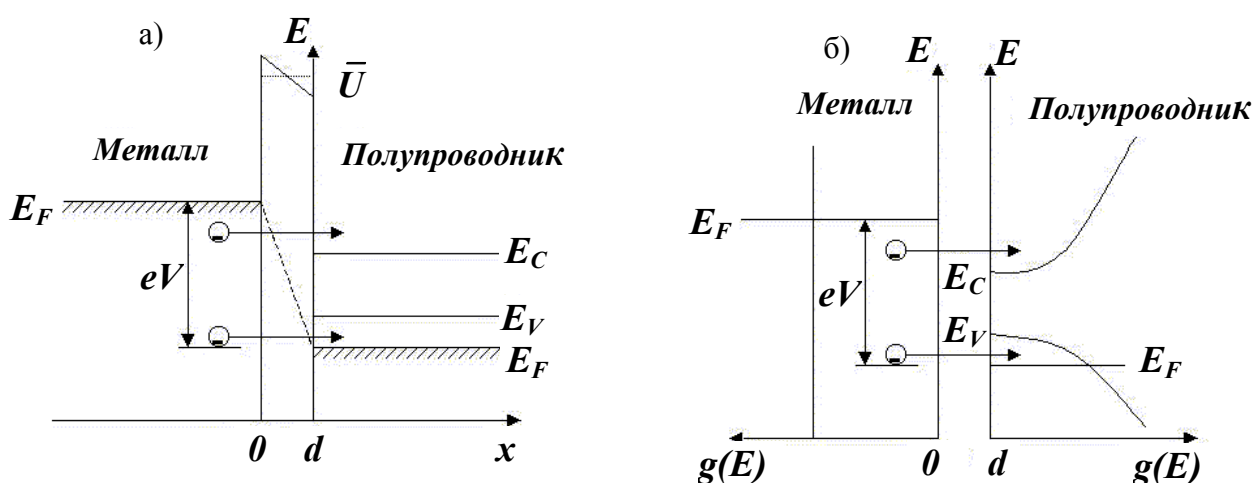


Рис. 9.7. Энергетические диаграммы туннельного МДП-контакта в координатном представлении (а) и в представлении плотности электронных состояний электродов (б):

d — ширина потенциального барьера; \bar{U} — его средняя высота;
 E_C и E_V — дно зоны проводимости и потолок валентной зоны полупроводникового электрода

Как следует из (9.3), анализ особенностей измеренной в эксперименте ВАХ туннельного МДП-контакта дает возможность получить прямую информацию о плотности электронных состояний полупроводникового электрода. Такой метод исследования энергетического спектра полупроводников носит название туннельной спектроскопии.

В выражении (9.3), помимо плотности электронных состояний, присутствует коэффициент прозрачности туннельного барьера D , который зависит от формы барьера. Однако при любой форме потенциального барьера (прямоугольная, трапецеидальная, квазиклассически плавная и т. д.) основной является экспоненциальная зависимость D от параметров барьера — высоты и ширины. Для прямоугольного потенциального барьера высотой U_0 и шириной d коэффициент туннельной прозрачности имеет вид:

$$D(E) = A \cdot \exp(-2\kappa d), \quad (9.4)$$

$$A = \frac{16kq\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2) \cdot (q^2 + \kappa^2)}, \quad \kappa^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}; \quad (9.5)$$

где E — энергия электронов; k и q — волновые векторы электронов в левом и правом электродах; κ — константа затухания в барьере. В первом приближении для потенциального барьера, имеющего по координате x форму $U(x)$, коэффициент прозрачности может быть записан в виде:

$$D(E) = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} [2m \cdot (U(x) - E)]^{1/2} dx\right\}, \quad (9.6)$$

где x_1 и x_2 — классические точки поворота.

Предэкспоненциальный множитель зависит от модели, используемой для расчета коэффициента прозрачности. Форма туннельного потенциального барьера в реальных МДП-структурах неизвестна с достаточной степенью точности, поэтому рассчитать коэффициент его туннельной прозрачности не удаётся. Из этого следует вывод: из туннельных экспериментов практически невозможно получить количественную информацию о величине плотности электронных состояний в полупроводниковом электроде. Однако с помощью туннельной спектроскопии возможно изучать относительные изменения электронной плотности в полупроводниковом электроде, определять энергетическое положение

ние краев разрешенных зон, примесных зон и других особенностей энергетического спектра, что в целом ряде приложений представляет практический интерес.

Предэкспоненциальный множитель в коэффициенте прозрачности туннельного барьера обычно полагают равным единице. Другими словами, этот множитель включают в функцию $g(E)$, которую называют туннельной плотностью электронных состояний в полупроводниковом электроде.

При достаточно большой средней высоте потенциального барьера \bar{U} (при туннелировании в вакууме высота барьера примерно равна работе выхода полупроводника или металла, 4÷5 эВ) во всём диапазоне напряжений смещения V , актуальном для полупроводникового электрода, выполняется условие:

$$eV = E \ll U$$

В этом случае коэффициент туннельной прозрачности

$$D = \exp\left[-\left(\frac{2}{\hbar}\right)\sqrt{2mUd}\right],$$

можно считать не зависящим или, по крайней мере, слабо зависящим от напряжения смещения V . При таких условиях выражение для туннельного тока (9.3) приобретает вид:

$$I(V) = CD \int_{E_F}^{E_F+eV} g(E) dE = C \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2mUd}\right) \int_{E_F}^{E_F+eV} g(E) dE. \quad (9.7)$$

Туннельный ток экспоненциально зависит от расстояния между электродами. Ток изменяется по величине на порядок при изменении расстояния между электродами всего лишь на несколько ангстрем. Этот факт имеет принципиальное значение для работы туннельного микроскопа.

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния позволяет осуществлять регулирование расстояния между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электромеханическую систему

с отрицательной обратной связью. Система обратной связи (ОС) поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне (I_0), выбираемом оператором. Контроль величины туннельного тока, а следовательно, и расстояния зонд-поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси Z с помощью пьезоэлектрического элемента.

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами. По *методу постоянного туннельного тока* (рис. 9.8.а) зонд перемещается вдоль поверхности, осуществляя растровое сканирование; при этом изменение напряжения на Z -электроде пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца) записывается в память компьютера в виде функции $Z = f(x, y)$, а затем воспроизводится средствами компьютерной графики.

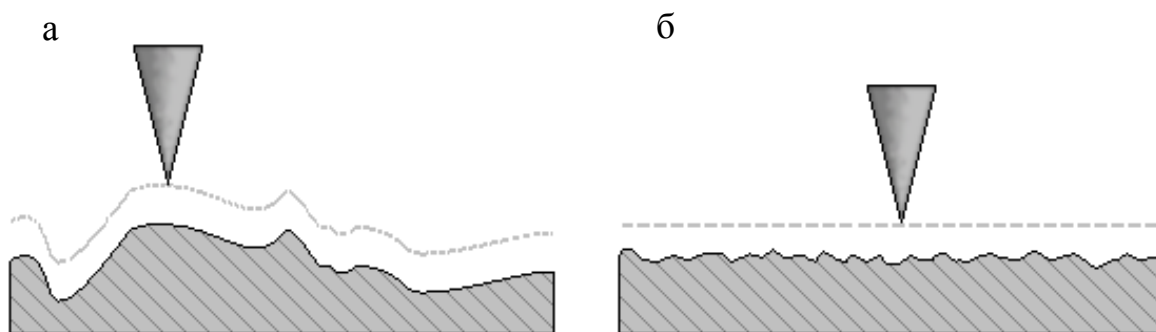


Рис. 9.8. Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б). Пунктирной линией обозначена траектория движения зонда при сканировании

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ изображения поверхности по *методу постоянной высоты* $Z = \text{const}$. В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ изображения поверхности (см. рис. 9.8.б).

Сканирование производится либо при отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС обрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ изображений, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени. При работе прибора в режиме постоянной высоты необходимо учитывать опасность задевания зондом исследуемой поверхности. Поэтому данный режим обычно используется только для относительно гладких образцов.

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. Латеральное же разрешение зависит от качества зонда и определяется, в основном, не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах, много меньших, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда.

С помощью таких зондов удается получать пространственное разрешение вплоть до атомарного, что продемонстрировано

многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов.

9.3.2. Зонды для сканирующих туннельных микроскопов

В сканирующих туннельных микроскопах используются зонды нескольких типов. В первое время широкое распространение получили зонды, приготовленные из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления.

Другая широко применяемая методика приготовления СТМ зондов — перерезание тонкой проволоки из PtIr-сплава с помощью обыкновенных ножниц. Перерезание производится под углом порядка 45 градусов с одновременным натяжением проволоки на разрыв.

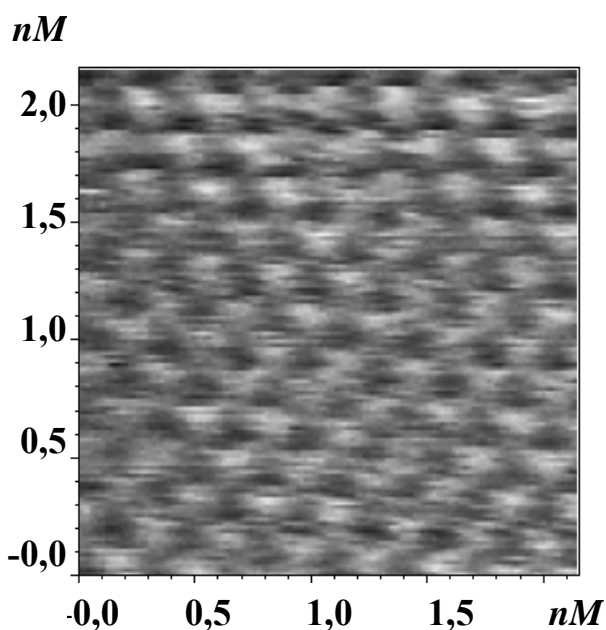


Рис. 9.9. СТМ изображение атомарной структуры поверхности пиролитического графита

Процесс формирования острия в этом случае отчасти сходен с процессом изготовления острия из вольфрама. При перерезании происходит пластическая деформация проволоки в месте резки и обрыв ее под действием растягивающего усилия. В результате в месте разреза формируется вытянутое острие с неровным (рваным) краем с многочисленными выступами, один из которых и оказывается рабочим элементом СТМ зонда. Данная технология изготовления СТМ зондов применяется сейчас практически во всех лабораториях и почти всегда обеспечивает гарантированное атомарное разрешение при СТМ исследованиях поверхности (рис. 9.9).

9.3.3. Измерение локальной работы выхода с помощью сканирующих туннельных микроскопов

Для неоднородных образцов туннельный ток является не только функцией расстояния от зонда до образца, но и зависит от значения локальной работы выхода электронов в данном месте поверхности. Для получения информации о распределении работы выхода применяется метод модуляции расстояния зонд–образец ΔZ . С этой целью в процессе сканирования к управляющему напряжению на Z -электроре сканера добавляется переменное напряжение с внешнего генератора на частоте ω . Это приводит к тому, что расстояние зонд–образец оказывается промодулированным на частоте ω .

Частота ω выбирается выше частоты полосы пропускания петли обратной связи для того, чтобы система обратной связи не могла обрабатывать данные колебания зонда. Амплитуда переменного напряжения выбирается достаточно малой, чтобы возмущения туннельного промежутка также были малыми.

В свою очередь, колебания расстояния зонд–образец приводят к тому, что появляется переменная составляющая тока на частоте ω . Детектируя амплитуду колебаний туннельного тока в каждой точке кадра, можно построить одновременно с рельефом $Z=f(x,y)$ распределение величины локальной работы выхода $\phi(x,y)$ на исследуемом участке поверхности.

9.3.4. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта

С помощью СТМ можно снимать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта в различных точках поверхности, что позволяет судить о локальной проводимости образца и изучать особенности локальной плотности состояний в энергетическом спектре электронов. Для регистрации вольт-ам-

перных характеристик туннельного контакта в СТМ применяется следующая процедура. На СТМ изображении поверхности выбирается область образца, в которой предполагается произвести измерения. Зонд СТМ выводится сканером в соответствующую точку поверхности. Для получения ВАХ контакта обратная связь на короткое время разрывается, и к туннельному промежутку прикладывается линейно нарастающее напряжение. При этом синхронно с изменением напряжения регистрируется ток, протекающий через туннельный контакт. Во время снятия ВАХ на время разрыва обратной связи на электрод сканера подается потенциал, равный потенциалу непосредственно перед разрывом.

В каждой точке производится снятие нескольких ВАХ. Итоговая вольт-амперная характеристика получается путем усреднения набора ВАХ, снятых в одной точке. Усреднение позволяет существенно минимизировать влияние шумов туннельного промежутка.

9.4. АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) был изобретён в 1986 году Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйтом и Кристофером Гербером. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (рис. 9.10). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, аппроксимируют степенной функцией — потенциалом Леннарда–Джонса (см. рис. 9.11):

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\} \quad (9.8)$$

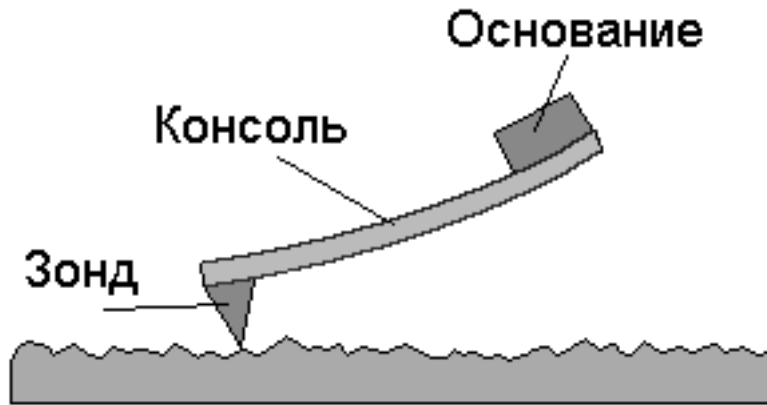


Рис. 9.10. Схематичное изображение зондового датчика АСМ

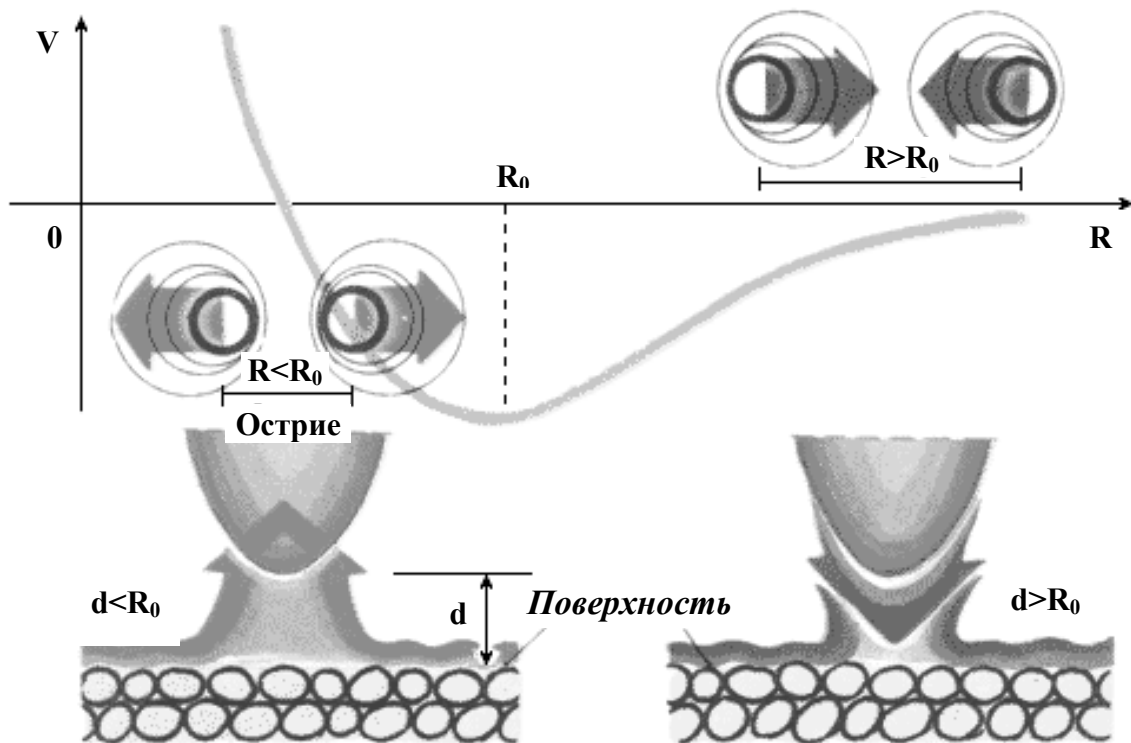


Рис. 9.11. Качественный вид потенциала Леннарда-Джонса

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнедействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь-дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 — равновесное расстояние между атомами, U_0 — значение энергии в минимуме.

Потенциал Леннарда-Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом. В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются — зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых.

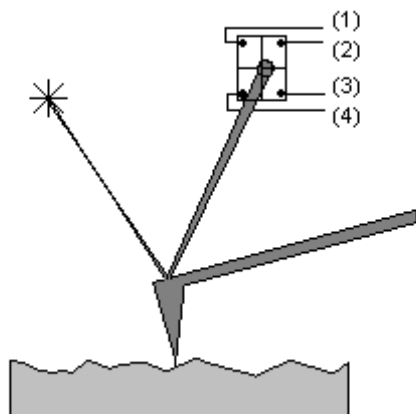


Рис. 9.12. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы (рис. 9.12).

Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды.

Основные регистрируемые оптической системой параметры — это деформации изгиба консоли под действием Z-компонент сил притяжения или отталкивания (FZ) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил (FL) взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозначить исходные значения фототока в секциях фотодиода через $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 — значения токов после изменения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Действительно, разность токов вида:

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4), \quad (9.9)$$

пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца.

А комбинация разностных токов вида:

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3), \quad (9.10)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных сил.

Величина ΔI_z используется в качестве входного параметра в петле обратной связи атомно-силового микроскопа. Система обратной связи (ОС) обеспечивает $\Delta I_z = \text{const}$ с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли ΔI равным величине, задаваемой оператором.

При сканировании образца в режиме $\Delta Z = \text{const}$ зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на Z-электроре сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(x, y)$. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов.

9.4.1. Зондовые датчики атомно-силовых микроскопов

Зондирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производится с помощью специальных зондовых датчиков, представляющих собой упругую консоль — кантилевер (*Cantilever*) с острым зондом на конце (рис. 9.13). Датчики изготавливаются методами фотолитографии и травления из кремниевых пластин. Упругие консоли формируются, в основном, из тонких слоев легированного кремния, SiO_2 или Si_3N_4 .



Рис. 9.13. Схематичное изображение зонда АСМ

Один конец кантилевера жестко закреплен на кремниевом основании — держателе. На другом конце консоли располагается собственно зонд в виде острой иглы. Радиус закругления современных АСМ зондов составляет 1–50 нм в зависимости от типа зондов и технологии их изготовления. Угол при вершине зонда — $10\text{--}20^\circ$. Силу взаимодействия зонда с поверхностью F можно оценить следующим образом:

$$F = k \cdot \Delta Z$$

где k — жесткость кантилевера; ΔZ — величина, характеризующая его изгиб. Коэффициенты жесткости кантилеверов k варьируются в диапазоне $10^{-3}\text{--}10$ Н/м в зависимости от используемых при их изготовлении материалов и геометрических размеров. При работе зондовых АСМ датчиков в колебательных режимах важны резонансные свойства кантилеверов.

Собственные частоты изгибных колебаний консоли прямоугольного сечения определяются следующей формулой:

$$\omega_{ri} = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}}, \quad (9.11)$$

где l — длина консоли; E — модуль Юнга; J — момент инерции сечения консоли; ρ — плотность материала; S — площадь поперечного сечения; λ_i — численный коэффициент (в диапазоне 1–100), зависящий от моды изгибных колебаний.

Как видно из выражения, резонансная частота кантилевера определяется его геометрическими размерами и свойствами материала. Частоты основных мод лежат в диапазоне 10–1000 кГц. Добротность кантилеверов, в основном, зависит от той среды, в которой они работают.

Типичные значения добротности при работе в вакууме составляют 10^3 – 10^4 . На воздухе добротность снижается до 300–500, а в жидкости падает до 10–100.

В атомно-силовой микроскопии применяются, в основном, зондовые датчики двух типов — с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения и с треугольным кантилевером, образованным двумя балками. На рис. 9.14 показаны электронно-микроскопические изображения выпускаемых серийно зондовых датчиков NSG11 с консолью прямоугольного сечения (компания «НТ-МДТ»).

Иногда зондовые датчики АСМ имеют несколько кантилеверов различной длины (а значит, и различной жесткости) на одном основании. В этом случае выбор рабочей консоли осуществляется соответствующей юстировкой оптической системы атомно-силового микроскопа.

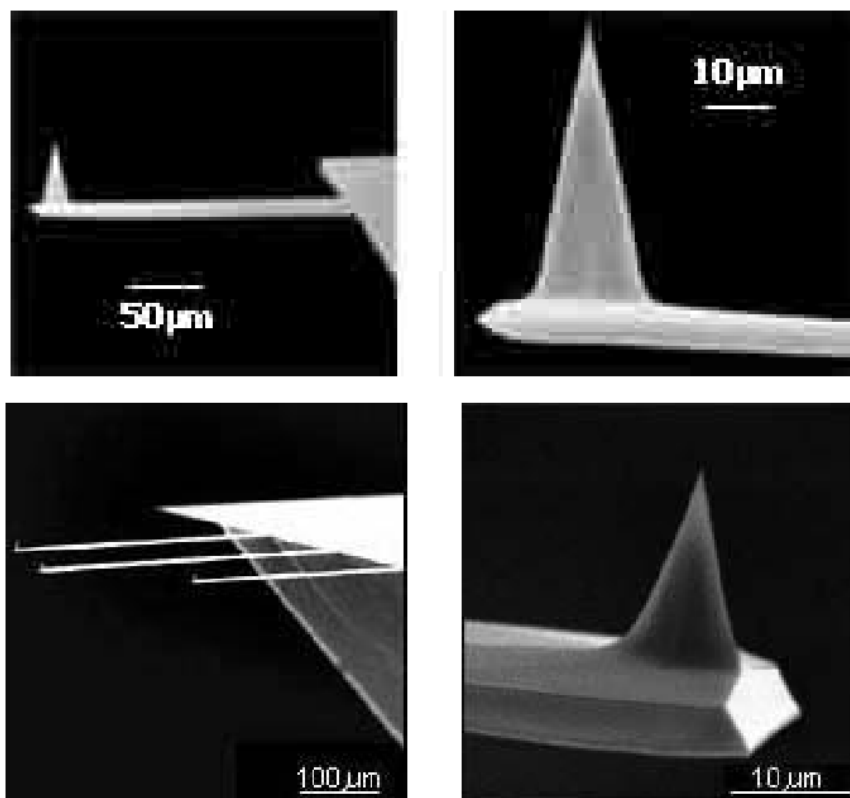


Рис. 9.14. Электронно-микроскопическое изображение АСМ зонда, расположенного на прямоугольной консоли

Зондовые датчики с треугольным кантилевером имеют при тех же размерах большую жесткость и, следовательно, более высокие резонансные частоты. Чаще всего они применяются в колебательных АСМ методиках. Общий вид и габариты зондовых датчиков с треугольной консолью представлены на рис. 9.15.

Изготовление зондовых датчиков для АСМ представляет собой достаточно сложный технологический процесс, включающий в себя операции фотолитографии, ионной имплантации, химического и плазменного травления.

Для проведения электрических измерений на зонд наносятся проводящие покрытия из различных материалов (Au, Pt, Cr, W, Mo, Ti, W_2C и др.). В магнитных АСМ датчиках зонды покрываются тонкими слоями ферромагнитных материалов, таких как Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt и др.

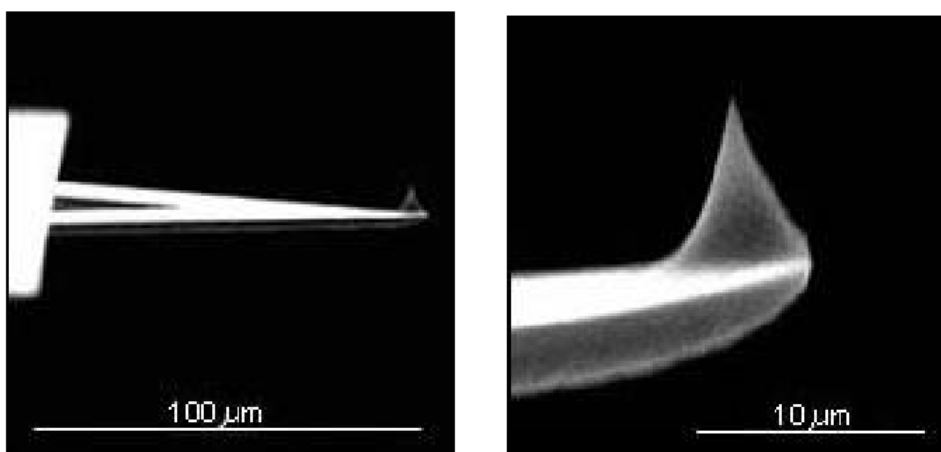


Рис. 9.15. Электронно-микроскопическое изображение АСМ зонда, расположенного на треугольном кантилере

9.4.2. Контактная атомно-силовая микроскопия

Методы получения информации о рельефе и свойствах поверхности с помощью АСМ можно разбить на две большие группы — контактные и бесконтактные колебательные. В контактных методиках остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец.

В контактном режиме АСМ изображение рельефа исследуемой поверхности формируется либо при постоянной силе взаимодействия зонда с поверхностью (сила притяжения или отталкивания), либо при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью образца. При скани-

ровании образца в режиме $F_z = \text{const}$ система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера, а следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом (рис. 9.16). При этом управляющее напряжение в петле обратной связи, подающееся на Z-электрод сканера, будет пропорционально рельефу поверхности образца.

При исследовании образцов с малыми (порядка единиц ангстрем) перепадами высот рельефа часто применяется режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью ($Z = \text{const}$). В этом случае зондовый датчик движется на некоторой средней высоте Z_{cp} над образцом (рис. 9.17), при этом в каждой точке регистрируется из-

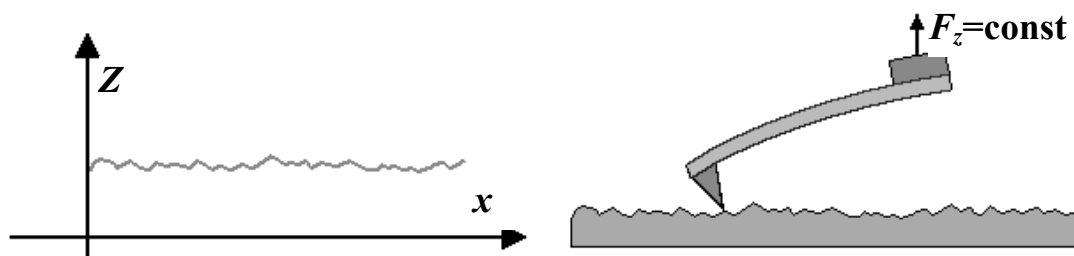


Рис. 9.16. Формирование АСМ изображения при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом

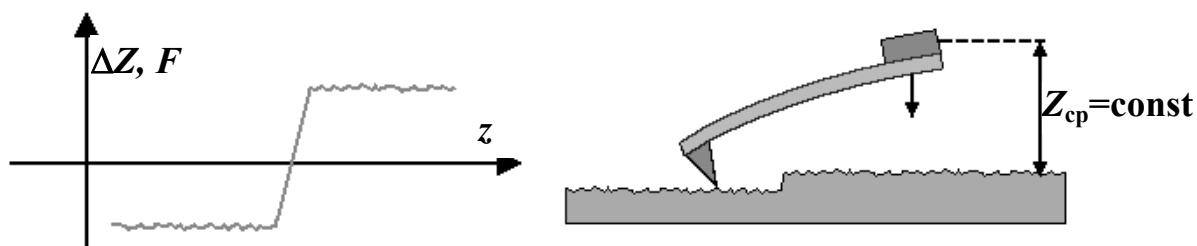


Рис. 9.17. Формирование АСМ изображения при постоянном расстоянии между зондовым датчиком и образцом

гиб консоли ΔZ , пропорциональной силе, действующей на зонд со стороны поверхности. АСМ изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

Недостаток контактных АСМ методик — непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты.

9.4.2.1. Зависимость силы от расстояния между зондовым датчиком и образцом

С помощью атомно-силового микроскопа можно изучать особенности локального силового взаимодействия зонда с поверхностью и на основании результатов данных исследований судить о свойствах поверхности различных образцов. С этой целью снимаются так называемые кривые подвода зонда к поверхности и кривые отвода. Фактически это зависимости величины изгиба кантилевера ΔZ (а следовательно, и силы взаимодействия зонда с поверхностью) от координаты z при сближении зондового датчика и образца. Аналогичные измерения проводятся при удалении зонда от поверхности. Характерный вид зависимости $\Delta Z=f(z)$ изображен на рис. 9.18

При приближении к поверхности образца зонд попадает в область действия сил притяжения. Это вызывает изгиб кантилевера в направлении к поверхности (см. рис. 9.18.а). В этой области может наблюдаться явление скачка зонда к поверхности, обусловленное наличием большого градиента сил притяжения вблизи поверхности образца. Для потенциала типа Леннарда–Джонса

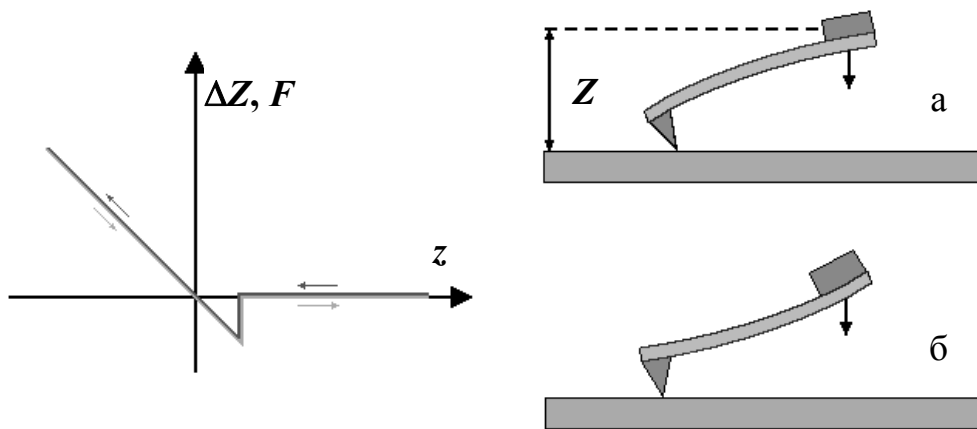


Рис. 9.18. Схематическое изображение зависимости изгиба кантилевера (силы взаимодействия зонда с поверхностью) от расстояния Z между зондовым датчиком и поверхностью образца

область больших градиентов силы притяжения составляет $Z^* \sim 1$ нм.

Для наблюдения эффекта скачка зонда к поверхности необходимо, чтобы жесткость выбранного кантилевера была меньше, чем максимум производной силы по координате z .

При дальнейшем сближении зондового датчика и образца зонд начинает испытывать отталкивание со стороны поверхности, и кантилевер изгибается в другую сторону (см. рис. 9.18.б). Наклон кривой $\Delta Z = f(z)$ на этом участке определяется упругими свойствами образца и кантилевера. Если взаимодействие зонда и образца абсолютно упругое, то зависимость изгиба кантилевера от расстояния АСМ датчик–поверхность, регистрируемая на обратном ходе, совпадает с зависимостью, получаемой на прямом ходе. Для мягких (пластичных) образцов, таких как пленки органических материалов, биологические структуры и др., а также для образцов, на поверхности которых находятся адсорбирован-

ные слои различных материалов, кривые $\Delta Z = f(z)$ имеют более сложный характер. В этом случае на вид зависимости существенное влияние оказывают эффекты капиллярности и пластичности. В качестве примера, на рис. 9.19 показаны кривые подвода-отвода для образца, содержащего на поверхности слой жидкости. На данных зависимостях наблюдается гистерезис, связанный с эффектами капиллярности. При подводе зондового датчика к образцу происходит смачивание зонда жидкостью, содержащейся на поверхности образца. При этом на границе контакта зонда с жидкостью формируется мениск. На зонд, погруженный в жидкость, действует дополнительная сила поверхностного натяжения. Это приводит к тому, что при отводе зондового датчика точка отрыва кантилевера от поверхности такого образца смещается в область больших Z .

Таким образом, по виду зависимостей $\Delta Z = f(z)$ можно су-

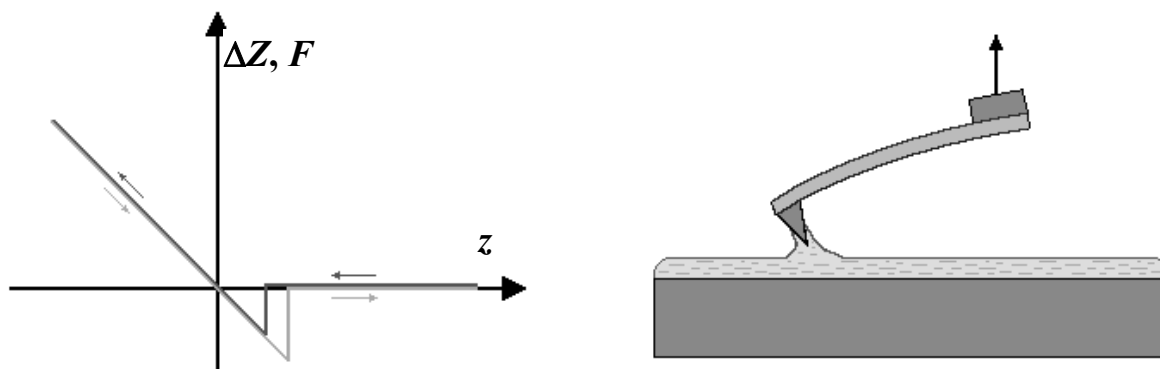


Рис.9.19. Схематическое изображение зависимости изгиба кантилевера от расстояния Z между зондовым датчиком и образцом, содержащим на поверхности адсорбированный слой жидкости

дить о характере взаимодействия зонда с поверхностью, исследо-

вать локальную жесткость в различных точках образца, изучать распределение сил адгезии на поверхности образцов.

9.4.2.2. Колебательные методики атомно-силовой микроскопии

Как указывалось выше, недостатком контактных АСМ методик является непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью (структуры на основе ряда органических материалов и многие биологические объекты). Для исследования таких образцов применяются колебательные АСМ методики, основанные на регистрации параметров взаимодействия колеблющегося кантилевера с поверхностью. Данные методики позволяют существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования. Кроме того, развитие колебательных методик существенно расширило арсенал возможностей АСМ по измерению различных свойств поверхности образцов.

9.4.2.3. Бесконтактный режим колебаний кантилевера атомно-силового микроскопа

В бесконтактном режиме, известном также как режим притяжения, расстояние между иглой и поверхностью образца составляет обычно величину 50–100 Å. На таком расстоянии электронные орбиты атомов иглы начинают взаимодействовать с электронными орбитами атомов образца. Это взаимодействие проявляется в виде слабого притяжения, поскольку в любой момент времени атомы иглы и образца оказываются поляризованными в одном и том же направлении. Если бы атомы были сво-

бодными, они бы двигались навстречу друг другу вплоть до появления силы отталкивания.

Как видно из рис. 9.11, в области расстояний, соответствующих бесконтактному режиму работы АСМ, наклон кривой меньше, чем в области сил отталкивания. Поэтому в этом режиме кантилевер отклоняется значительно меньше, чем в контактном режиме. Необходимо также использовать жесткий кантилевер, иначе игла будет притягиваться к образцу вплоть до появления силы отталкивания. Таким образом, в бесконтактном режиме работы используется очень чувствительная система регистрации отклонений кантилевера. С этой целью в упругом кантилевере возбуждаются механические колебания с частотой, близкой его собственной механической резонансной частоте (обычно 200–300 кГц), с амплитудой у зонда порядка нескольких десятков ангстрем. При сканировании регистрируют изменения резонансной частоты или амплитуды колебаний. Чувствительность такой схемы регистрации сил притяжения обеспечивает вертикальное разрешение менее одного ангстрема, такое же как и в контактном режиме.

Резонансная частота кантилевера изменяется из-за того, что внешняя сила — сила притяжения — имеет разную величину при минимальном и максимальном расстояниях колеблющейся иглы от поверхности образца. При сканировании в бесконтактном режиме измеряют частоту колебаний кантилевера и поддерживают её постоянной с помощью следящей системы, передвигающей кантилевер сканером вниз или вверх. При постоянной частоте колебаний сохраняется среднее расстояние между иглой и поверхностью образца. Сигнал, управляющий положением кантилевера по оси Z с помощью сканера, используется для построения топографического изображения поверхности.

В бесконтактном режиме сила взаимодействия между иглой и поверхностью очень мала, $\sim 10^{-12}$ Н. Это очевидное преимуще-

ство при работе с мягкими и эластичными материалами. Это также важно для изучения объектов, свойства которых могут изменяться при касании зондом поверхности образца в контактном режиме, в частности при исследовании полупроводниковых кристаллов и наноструктур.

В случае достаточно жёстких образцов контактный и бесконтактный режимы работы АСМ позволяют получать практически одинаковые изображения поверхности.

Промежуточное положение между контактным и бесконтактным занимает режим периодического кратковременного контакта иглы с поверхностью в процессе сканирования, так называемый режим «постукивания» (*Tapping Mode*) или резонансный режим. В этом режиме кантилевер колеблется на собственной резонансной частоте с высокой амплитудой порядка 50-100 нм. При таких амплитудах игла соприкасается с поверхностью в момент максимального отклонения консоли вниз от положения равновесия, что существенно изменяет частоту, фазу и амплитуду его колебаний. Резонансный режим характеризуется более высоким разрешением в горизонтальной плоскости по сравнению с контактными режимами.

9.4.3. Электросиловая микроскопия

В электросиловой микроскопии для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. Рассмотрим систему, состоящую из зондового датчика, у которого зонд имеет проводящее покрытие, и образца, представляющего собой тонкий слой материала на хорошо проводящей подложке.

Пусть между зондом и образцом подано постоянное напряжение U_0 и переменное напряжение $\sim U = U_1 \sin(\omega t)$. Если тонкий слой на подложке представляет собой полупроводник или диэлектрик, то он может содержать поверхностный заряд, так что

на поверхности образца существует распределение потенциала $\varphi(x,y)$. Напряжение между зондом и поверхностью образца можно представить в виде:

$$U = U_0 + U_1 \sin(\omega t) - \varphi(x, y). \quad (9.12)$$

Система зонд–образец обладает некоторой электрической емкостью C , так что энергия такой системы может быть представлена в следующем виде:

$$E = \frac{CU^2}{2}. \quad (9.13)$$

Тогда электрическая сила взаимодействия зонда и образца равна:

$$\vec{F} = -\text{grad}(E). \quad (9.14)$$

А ее Z -компонента может быть представлена в виде:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial Z} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial Z}. \quad (9.15)$$

Таким образом, Z -компонента электрической силы, действующей на зонд со стороны образца, равна:

$$F_z = -\left\{ \frac{1}{2} \left((U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2} U_1^2 \right) + [U_0 - \varphi(x, y)] \cdot U_1 \sin(\omega t) - \frac{1}{4} U_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (9.16)$$

Из последнего выражения следует, что сила взаимодействия имеет три составляющие:

1) постоянную составляющую

$$F_{z(\omega=0)} = -\left\{ \frac{1}{2} \left((U_0 - \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2} U_1^2 \right) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial t}; \quad (9.17)$$

2) составляющую на частоте ω

$$F_{z(\omega)} = -\{ [U_0 - \varphi(x, y)] \cdot U_1 \sin(\omega t) \} \times \frac{\partial C}{\partial t}; \quad (9.18)$$

3) составляющую на частоте 2ω

$$F_{z(2\omega)} = \left\{ \frac{1}{4} U_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \times \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (9.19)$$

С помощью этого метода можно изучать локальные диэлектрические свойства приповерхностных слоев образцов. Для получения высокого разрешения в данной методике необходимо, чтобы электрическая сила в системе зондовый датчик — образец определялась, в основном, взаимодействием между зондом и поверхностью.

Поскольку сама величина $\frac{\partial C}{\partial z}$ зависит от расстояния зонд—образец, для исследования диэлектрических свойств образцов применяется двухпроходная методика. В каждой строке сканирования производится следующая процедура. На первом проходе с помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте, близкой к резонансной частоте ω_0 , и снимается АСМ изображение рельефа в «полуконтактном» режиме. Затем зондовый датчик отводится от поверхности на расстояние z_0 , между зондом и образцом подается переменное напряжение, и осуществляется повторное сканирование (рис. 9.20). На втором проходе датчик движется над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца. Поскольку в процессе сканирования ло-

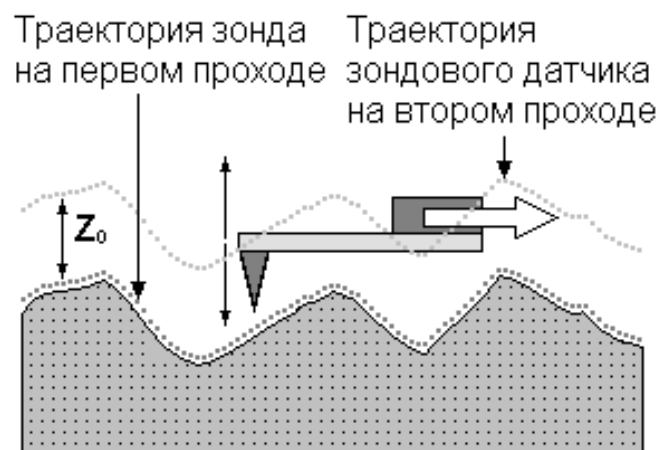


Рис. 9.20. Двухпроходная методика ЭСМ

кальное расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке постоянно, изменения амплитуды колебаний кантилевера на частоте 2ω будут связаны с изменением емкости системы зонд-образец вследствие изменения диэлектрических свойств образца.

Таким образом, итоговый ЭСМ кадр представляет собой двумерную функцию, характеризующую локальные диэлектрические свойства образца.

Детектирование сигнала на частоте ω позволяет изучать распределение поверхностного потенциала (так называемый метод Кельвина). Для этого при сканировании образца на втором проходе в каждой точке производится следующая процедура. С помощью перестраиваемого источника постоянного напряжения подбирается величина U_0 таким образом, чтобы амплитуда колебаний кантилевера на частоте ω становилась равной нулю. На рис. 9.21 в качестве примера приведены АСМ изображение рельефа поверхности и распределение поверхностного потенциала для композитной пленки, содержащей азобензол. На изображении поверхностного потенциала выделяются молекулы азобензола, имеющие сильный дипольный момент.

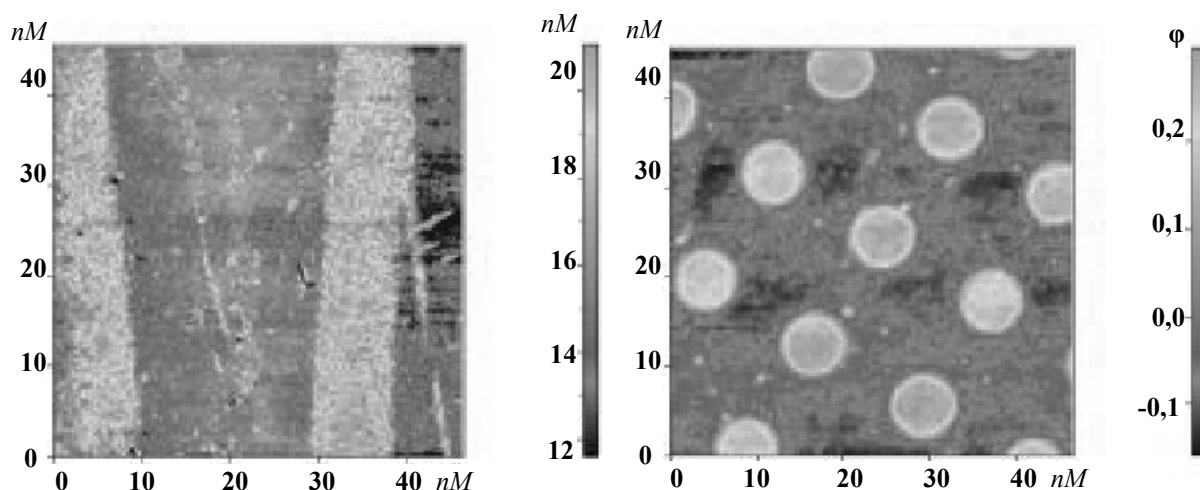


Рис. 9.21. Рельеф поверхности (а) и распределение поверхностного потенциала (б) пленки азобензола

9.4.4. Магнитно-силовая микроскопия

Магнитно-силовой микроскоп (МСМ) был изобретен И. Мартином и К. Викрамасингхом в 1987 г. для исследования локальных магнитных свойств образцов. Данный прибор представляет собой атомно-силовой микроскоп, у которого зонд покрыт слоем ферромагнитного материала с удельной намагниченностью $\vec{M}(\vec{r})$ (рис. 9.22).

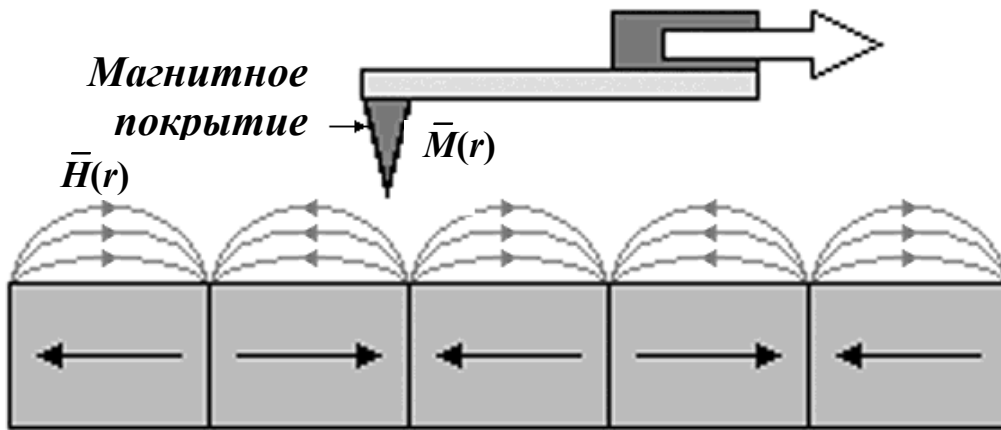


Рис. 22. Зонд МСМ в магнитном поле образца

В общем случае описание взаимодействия зонда МСМ с полем образца $\vec{H}(\vec{r})$ представляет собой достаточно сложную задачу. В качестве простейшей модели рассмотрим МСМ зонд в виде одиночного магнитного диполя, характеризующегося магнитным моментом \vec{m} . Потенциальная энергия такой системы равна

$$w = -(\vec{m}\vec{H}).$$

В поле \vec{H} на магнитный диполь действует сила $\vec{f} = -grad(w) = \vec{\nabla}(\vec{m}\vec{H})$ и момент сил, равный $\vec{N} = [\vec{m}\vec{H}]$.

В однородном магнитном поле сила $\vec{f} = 0$, так что на диполь действует лишь момент сил, который разворачивает магнитный момент \vec{m} вдоль поля. В неоднородном поле диполь втягивается в область с большей напряженностью \vec{H} .

В общем случае магнитный момент зонда МСМ можно представить как суперпозицию диполей вида $\vec{M}(\vec{r})dV$, где \vec{M} — удельная намагниченность магнитного покрытия, dV — элементарный объем.

Тогда полная энергия магнитного взаимодействия зонда и образца может быть представлена (см. рис. 9.23) в следующем виде:

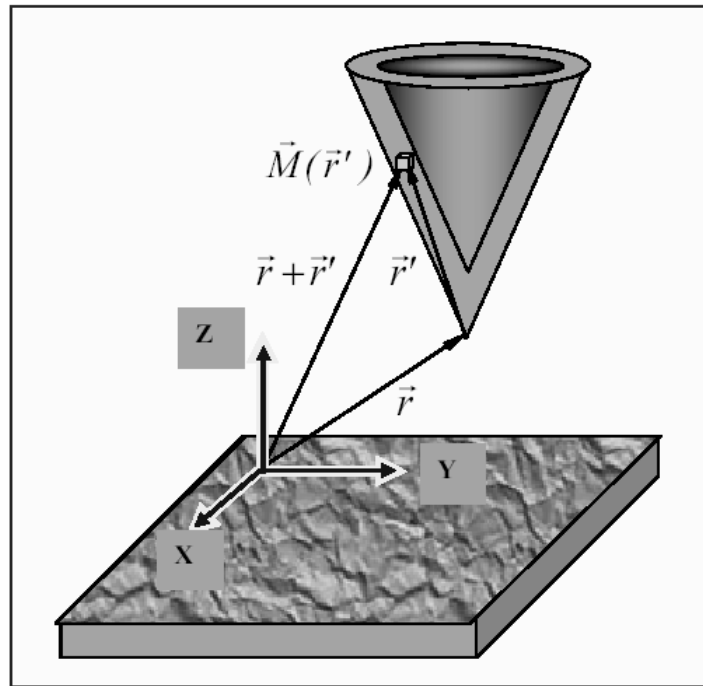


Рис. 9.23. Взаимодействие МСМ зонда с магнитным полем образца

$$W_{\text{маг}} = - \int_{V_p} \vec{M}(\vec{r}) \cdot \vec{H}(\vec{r} + \vec{r}') dV' \quad (9.20)$$

(интегрирование проводится по магнитному слою зонда). Отсюда сила взаимодействия зонда с полем образца равна:

$$\vec{F} = -\text{grad}(W_{\text{маг}}) = \int_{V_p} \vec{\nabla}(\vec{M} \vec{H}) dV' \quad (9.21)$$

Соответственно Z-компонента силы:

$$F_z = -\frac{\partial W_{\text{mag}}}{\partial z} = \int_{V_p} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) dV'. \quad (9.22)$$

Для получения МСМ изображений образцов применяются квазистатические и колебательные методики.

Квазистатические методики МСМ. МСМ изображение поверхности образцов, имеющих слабо развитый рельеф поверхности, получают следующим образом. Во время сканирования зондовый датчик перемещается над образцом на некотором расстоянии $h=\text{const}$. При этом величина изгиба кантилевера, регистрируемая оптической системой, записывается в виде МСМ изображения $F(x,y)$, представляющего собой распределение силы магнитного взаимодействия зонда с образцом.

Для МСМ исследований магнитных образцов с сильно развитым рельефом поверхности применяется двухпроходная методика. В каждой строке сканирования производится следующая процедура. На первом проходе снимается АСМ изображение рельефа в контактом или «полуконтактном» режиме. Затем зондовый датчик отводится от поверхности на расстояние z_0 , и осуществляется повторное сканирование (рис. 9.24). Расстояние z_0

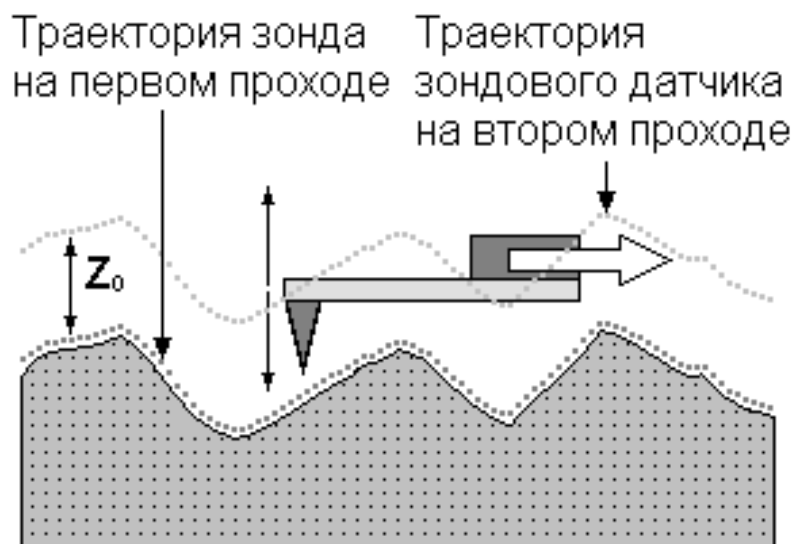


Рис. 9.24. Двухпроходная методика получения МСМ изображения

выбирается таким образом, чтобы сила Ван-дер-Ваальса была меньше силы магнитного взаимодействия.

На втором проходе датчик перемещается над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца. Поскольку в этом случае локальное расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке постоянно, изменения изгиба кантилевера в процессе сканирования связаны с неоднородностью магнитных сил, действующих на зонд со стороны образца. Таким образом, итоговый МСМ кадр представляет собой двумерную функцию $F(x,y)$, характеризующую распределение силы магнитного взаимодействия зонда с образцом.

Колебательные методики МСМ. Применение колебательных методик в магнитно-силовой микроскопии позволяет реализовать большую (по сравнению с квазистатическими методиками) чувствительность и получать более качественные МСМ изображения образцов.

Для получения МСМ изображения поверхности используется двухпроходная методика. С помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте ω вблизи резонанса. На первом проходе в «полуконтактном» режиме записывается рельеф поверхности. На втором проходе зондовый датчик движется над образцом по траектории, соответствующей рельефу, так, что расстояние между ним и поверхностью в каждой точке равно величине $z_0 = \text{const}$, определяемой оператором. МСМ изображение формируется посредством регистрации изменений амплитуды или фазы колебаний кантилевера.

В качестве примера на рис. 9.25 представлены МСМ изображения поверхности магнитного диска, полученные с помощью различных методик.

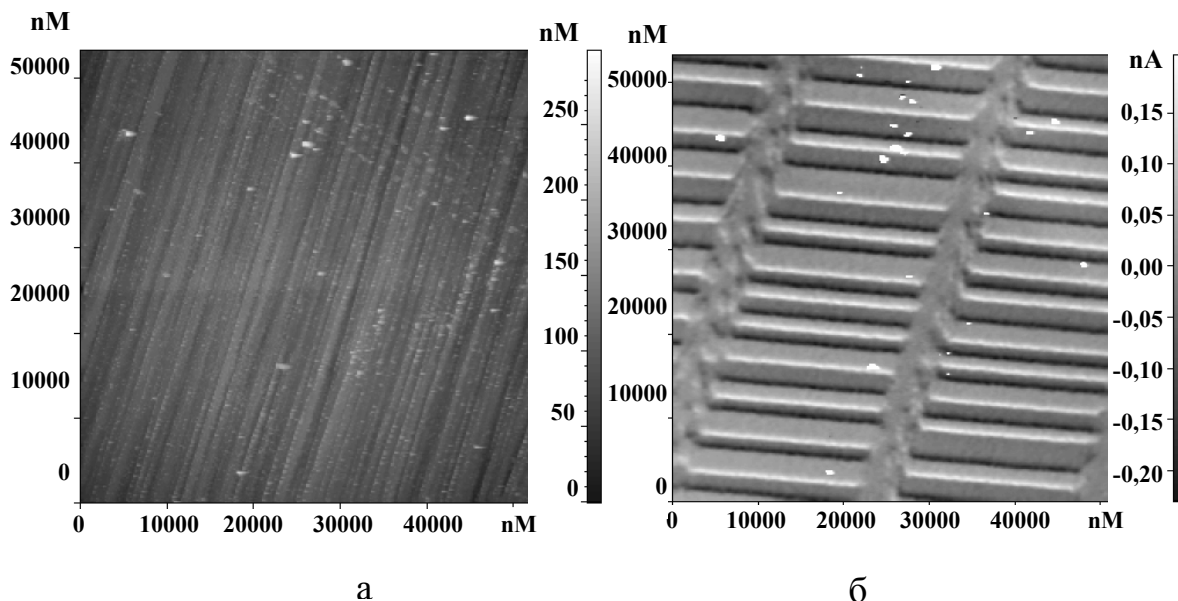


Рис .25. МСМ исследования поверхности магнитного диска:
 а — АСМ изображение рельефа поверхности;
 б — МСМ изображение фазового контраста

9.5. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СКАНИРУЮЩЕГО ЗОНДОВОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Можно перечислить, по крайней мере, три основные и существенные особенности сканирующих зондовых микроскопов, благодаря которым зондовые микроскопы привлекли внимание специалистов различных профилей:

1) возможность увидеть атомную и молекулярную структуру поверхности, воздействовать на нее на уровне отдельных атомов и молекул. Пространственное разрешение сканирующего туннельного и атомно-силового микроскопа может достигать ты-

сячных долей нанометра в направлении по нормали к образцу и сотые доли нанометра в плоскости образца;

2) структуру и свойства (механические, электрические и электронные) поверхности можно изучать в различных средах — на воздухе, в чистых жидкостях и растворах, в вакууме;

3) наглядность представляемой информации.

9.5.1. Формирование и обработка изображений в сканирующем зондовом микроскопе

Процесс сканирования поверхности в сканирующем зондовом микроскопе имеет сходство с движением электронного луча по экрану в электроннолучевой трубке телевизора. Зонд движется вдоль линии (строки) сначала в прямом, а потом в обратном направлении (строчная развертка), затем переходит на следующую строку (кадровая развертка) (рис. 9.26). Движение зонда осуществляется с помощью сканера небольшими шагами под действием пилообразных напряжений, формируемых цифро-аналоговыми преобразователями. Регистрация информации о рельефе поверхности производится, как правило, на прямом проходе.

Информация, полученная с помощью сканирующего зондового микроскопа, хранится в виде СЗМ кадра — двумерного массива целых чисел (матрицы). Физический смысл данных чисел определяется той величиной, которая оцифровывалась в процессе

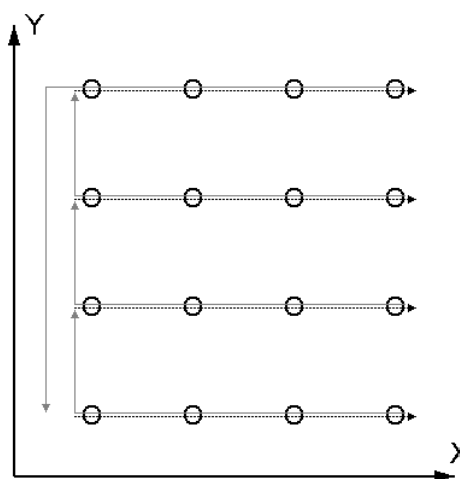


Рис. 9.26. Схематическое изображение процесса сканирования. Регистрация информации производится в точках на прямом проходе

сканирования. Каждому значению соответствует определенная точка поверхности в пределах поля сканирования.

Как правило, СЗМ кадры представляют собой квадратные матрицы, имеющие размер 2^n (в основном 256×256 и 512×512 элементов). Визуализация СЗМ кадров производится средствами компьютерной графики, в основном, в виде трехмерных ($3D$) и двумерных яркостных ($2D$) изображений. При $3D$ визуализации изображение поверхности $Z=f(x,y)$, соответствующей СЗМ данным, строится в аксонометрической перспективе с помощью пикселей или линий. В дополнение к этому используются различные способы подсвечивания пикселей, соответствующих различной высоте рельефа поверхности. Наиболее эффективным способом раскраски $3D$ изображений является моделирование условий подсветки поверхности точечным источником, расположенным в некоторой точке пространства над поверхностью (рис. 9.27). При этом удастся подчеркнуть мелкомасштабные неровности рельефа. Также средствами компьютерной обработки и графики реализуются масштабирование и вращение $3D$ СЗМ изображений. При

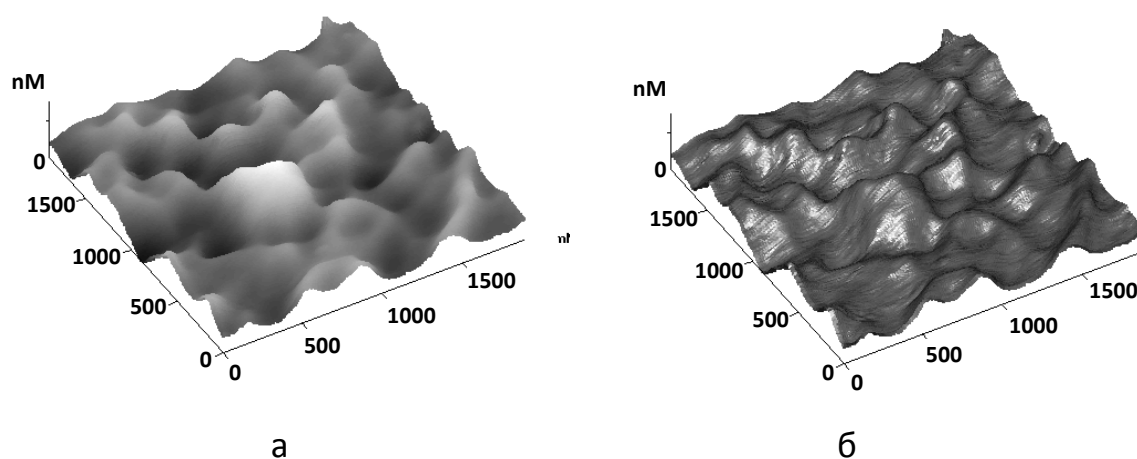


Рис. 9.27. $3D$ визуализация рельефа поверхности с подсветкой по высоте (а) и с боковой подсветкой (б)

2D визуализации каждой точке поверхности $Z=f(x,y)$ ставится в соответствие цвет.

Наиболее широко используются градиентные палитры, в которых раскраска изображения производится тоном определенного цвета в соответствии с высотой точки поверхности. На рис. 9.28 для примера приведено 2D изображение участка поверхности.

Локальные СЗМ
рения, как правило,
жены с регистрацией
симостей исследуемых
личин от различных па-
метров. Например, это
симости величины электри-
ческого тока через контакт
зонд-поверхность от
ложенного напряжения,
висимости различных
метров силового
действия зонда и поверхно-
сти от расстояния зонд-
образец и др. Данная
формация хранится в виде векторных массивов или в виде
риц размерностью $2 \times N$. Для их визуализации в программном
обеспечении микроскопов предусматривается набор стандартных
средств изображения графиков функций.

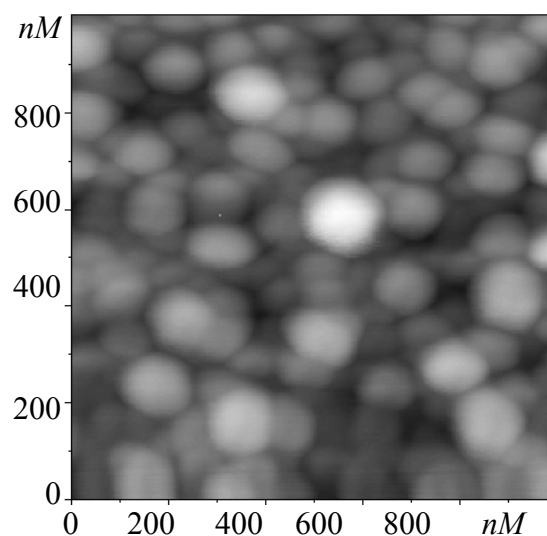


Рис. 9.28. Яркостное 2D изображение поверхности

СЗМ изображения, наряду с полезной информацией, содержат также много побочной информации, искажающей данные о морфологии и свойствах поверхности. На рис. 9.29 схематически представлены возможные *искажения* в СЗМ изображениях поверхности, обусловленные неидеальностью аппаратуры и внешними паразитными воздействиями.



Рис. 9.29. Основные составляющие СЗМ-изображений без программной обработки

Вычитание постоянной составляющей. СЗМ изображения, как правило, содержат постоянную составляющую, которая не несет полезной информации о рельефе поверхности, а отражает точность подвода образца в середину динамического диапазона перемещений сканера по оси Z . Постоянная составляющая удаляется из СЗМ кадра программным способом.

Вычитание постоянного наклона. Изображения поверхности, получаемые с помощью зондовых микроскопов, как правило, имеют общий наклон. Это может быть обусловлено несколькими причинами:

во-первых, наклон может появляться вследствие неточной установки образца относительно зонда;

во-вторых, он может быть связан с температурным дрейфом, который приводит к смещению зонда относительно образца;

в-третьих, он может быть обусловлен нелинейностью перемещений пьезосканера.

На отображение наклона тратится большой объем полезного пространства в СЗМ кадре, так что становятся не видны мелкие детали изображения. Для устранения данного недостатка производят операцию вычитания постоянного наклона. Для этого на первом этапе методом наименьших квадратов находится аппроксимирующая плоскость $P^{(1)}(x,y)$, имеющая минимальные отклонения от рельефа поверхности $Z=f(x,y)$. Затем производится вычитание данной плоскости из СЗМ изображения. Вычитание целесообразно выполнять различными способами в зависимости от природы наклона. Если наклон в СЗМ изображении обусловлен наклоном образца относительно оси зонда, то целесообразно произвести поворот плоскости на угол, соответствующий углу между нормалью к плоскости и осью Z ; при этом координаты поверхности $Z=f(x,y)$ преобразуются в соответствии с преобразованиями пространственного поворота. Однако при данном преобразовании возможно получение изображения поверхности в виде многозначной функции $Z=f(x,y)$. Если наклон обусловлен термодрейфом, то процедура вычитания наклона сводится к вычитанию Z - координат плоскости из Z - координат СЗМ изображения.

Это позволяет сохранить правильные геометрические соотношения в плоскости X, Y между объектами в СЗМ изображении. В результате получается массив с меньшим диапазоном значений, и мелкие детали изображения будут отображаться большим количеством цветов, становясь более заметными.

На рис. 9.30 представлен результат вычитания плоскости из реального АСМ изображения поверхности.

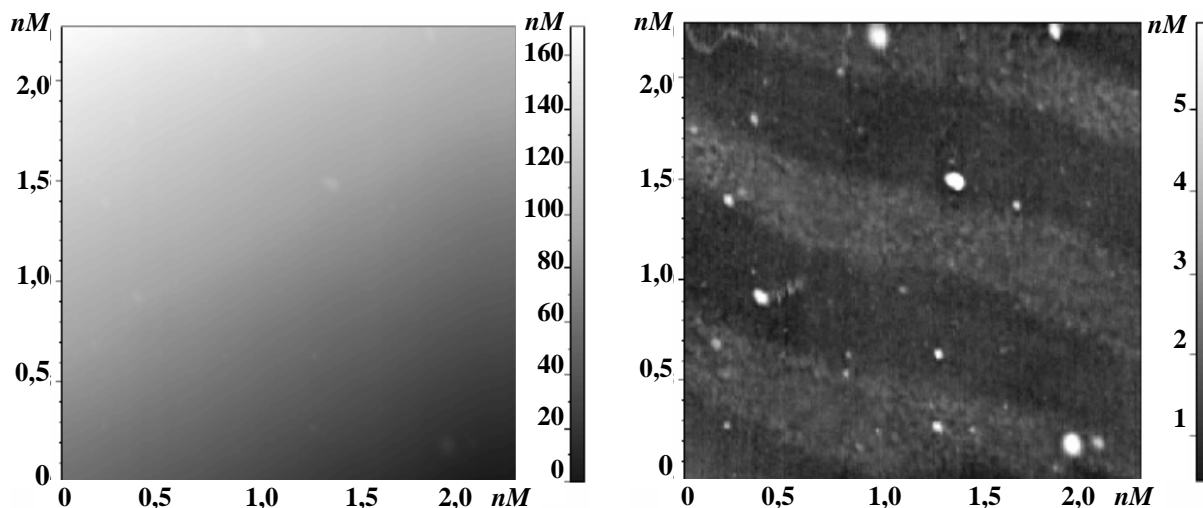


Рис. 9.30. Вычитание наклонной плоскости

Устранение искажений, связанных с неидеальностью сканера. Неидеальность свойств пьезосканера приводит к тому, что СЗМ изображение содержит ряд специфических искажений. Частично неидеальности сканера, такие как неравноправность прямого и обратного хода сканера (гистерезис), крип и нелинейность пьезокерамики компенсируются аппаратными средствами и выбором оптимальных режимов сканирования. Однако, несмотря на это, СЗМ изображения содержат искажения, которые трудно устранить на аппаратном уровне. В частности, поскольку движение сканера в плоскости образца влияет на положение зонда над поверхностью (по оси Z), СЗМ изображения представляют собой суперпозицию реального рельефа и некоторой поверхности второго (а часто и более высокого) порядка.

Для устранения искажений такого рода методом наименьших квадратов находится аппроксимирующая поверхность второго порядка $P^{(2)}(x,y)$, имеющая минимальные отклонения от ис-

ходной функции $Z=f(x,y)$, и затем данная поверхность вычитается из исходного СЗМ изображения.

На рис. 9.31 представлен результат вычитания поверхности второго порядка из реального АСМ изображения поверхности.

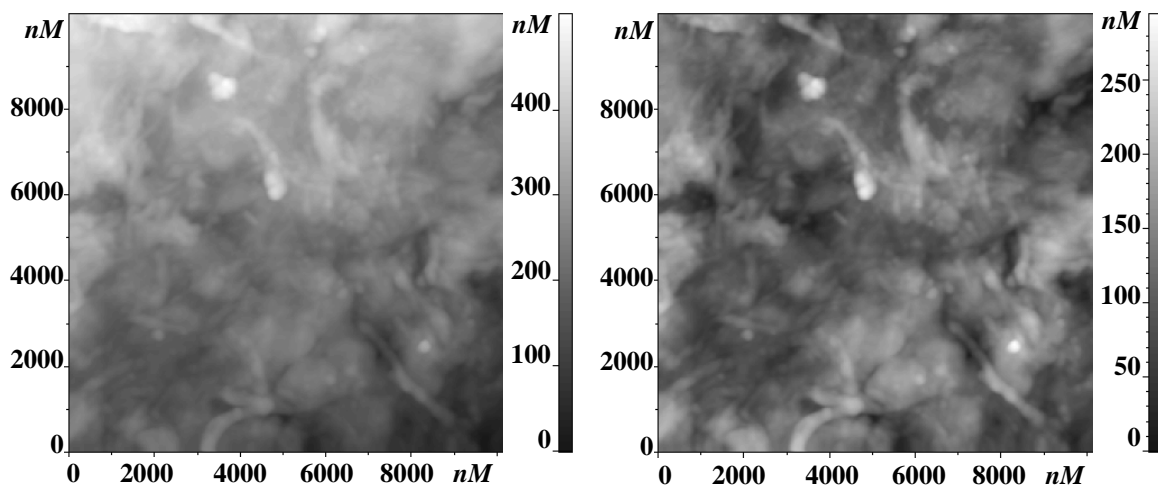


Рис. 9.31. Вычитание поверхности 2-го порядка из АСМ изображения поверхности

Еще один тип искажений связан с нелинейностью и неортогональностью перемещений сканера в плоскости X, Y . Это приводит к искажению геометрических пропорций в различных частях СЗМ изображения поверхности. Для устранения таких искажений производят процедуру коррекции СЗМ изображений с помощью файла коэффициентов коррекции, который создается при сканировании конкретным сканером тестовых структур с хорошо известным рельефом.

Фильтрация СЗМ изображений. Шумы аппаратуры (в основном, это шумы высокочувствительных входных усилителей), нестабильности контакта зонд-образец при сканировании, внешние акустические шумы и вибрации приводят к тому, что СЗМ изображения, наряду с полезной информацией, имеют шумовую составляющую. Частично шумы СЗМ изображений могут быть удалены программными средствами.

Медианная фильтрация. Хорошие результаты при удалении высокочастотных случайных помех в СЗМ кадрах дает медианная фильтрация. Это нелинейный метод обработки изображений, суть которого можно пояснить следующим образом. Выбирается рабочее окно фильтра, состоящее из $n \times n$ точек (для определенности возьмем окно 3×3 , т. е. содержащее 9 точек (рис. 9.32)).

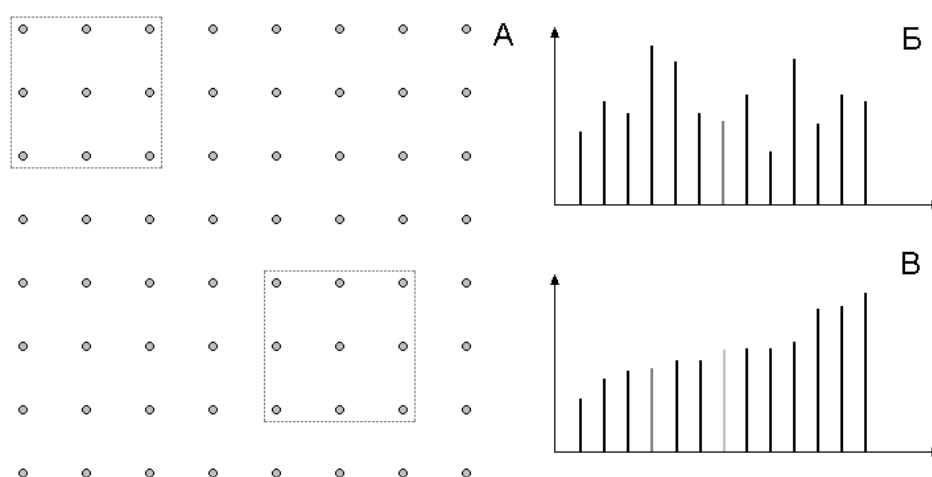


Рис. 9.32. Принцип работы медианного фильтра с окном 3.3.

- А – смещение окна в процессе фильтрации массива;
- Б – расположение элементов в неотсортированном массиве;
- В – расположение элементов в отсортированном массиве

В процессе фильтрации это окно перемещается по кадру от точки к точке, и производится следующая процедура. Значения амплитуды СЗМ изображения в точках данного окна выстраиваются по возрастанию, и значение, стоящее в центре отсортиро-

ванного ряда, заносится в центральную точку окна. Затем окно сдвигается в следующую точку, и процедура сортировки повторяется. Таким образом, мощные случайные выбросы и провалы при такой сортировке всегда оказываются на краю сортируемого массива и не войдут в итоговое (отфильтрованное) изображение. Заметим, что при такой обработке по краям кадра остаются нефигурные области, которые отбрасываются в конечном изображении. На рис. 9.33 представлен результат медианной фильтрации реального АСМ изображения поверхности.

Усреднение по строкам. Процесс сканирования поверхно-

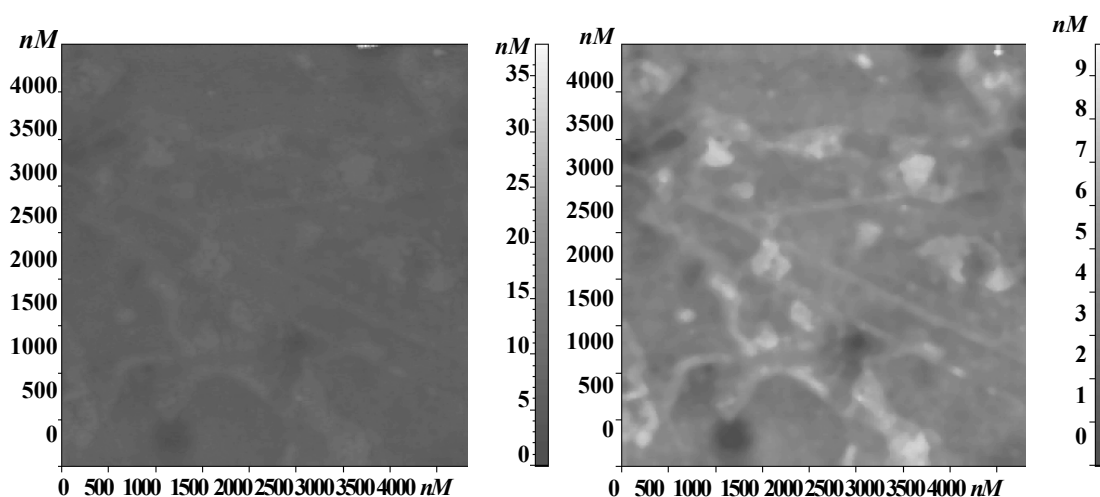


Рис. 9.33. Результаты медианной фильтрации с окном 5×5 АСМ изображения поверхности

сти в сканирующем зондовом микроскопе происходит таким образом, что частота регистрации информации в строке сильно (по крайней мере, в 100 раз) отличается от частоты регистрации строк. Это приводит к тому, что высокочастотные шумы содержатся, в основном, в строках СЗМ изображения, а низкочастотные шумы изменяют положение строк относительно друг друга. Кроме того, часто во время сканирования изменяется расстояние

зонд-образец вследствие микродвижений в элементах конструкции измерительной головки микроскопа или вследствие изменения состояния рабочей части зонда (например, захвата кончиком зонда микрочастицы с поверхности и др.). Это приводит к тому, что на СЗМ изображениях появляются ступеньки, параллельные направлению сканирования, связанные со смещением одной части СЗМ кадра относительно другой (рис. 9.34.а). Избавиться от таких дефектов СЗМ изображений можно с помощью процедуры выравнивания кадра по строкам. В каждой строке сканирования находится среднее значение рельефа. А затем из значений в каждой строке кадра вычитаются соответствующие средние значения, так что в новом кадре в каждой строке среднее будет равно нулю. Это приводит к тому, что ступеньки, связанные с резкими изменениями среднего значения в строках, будут удалены из кадра. На рис. 9.34.б. представлен результат выравнивания по строкам реального АСМ изображения поверхности.

Фурье-фильтрация СЗМ изображений. Одним из мощных методов коррекции СЗМ изображений является спектральная

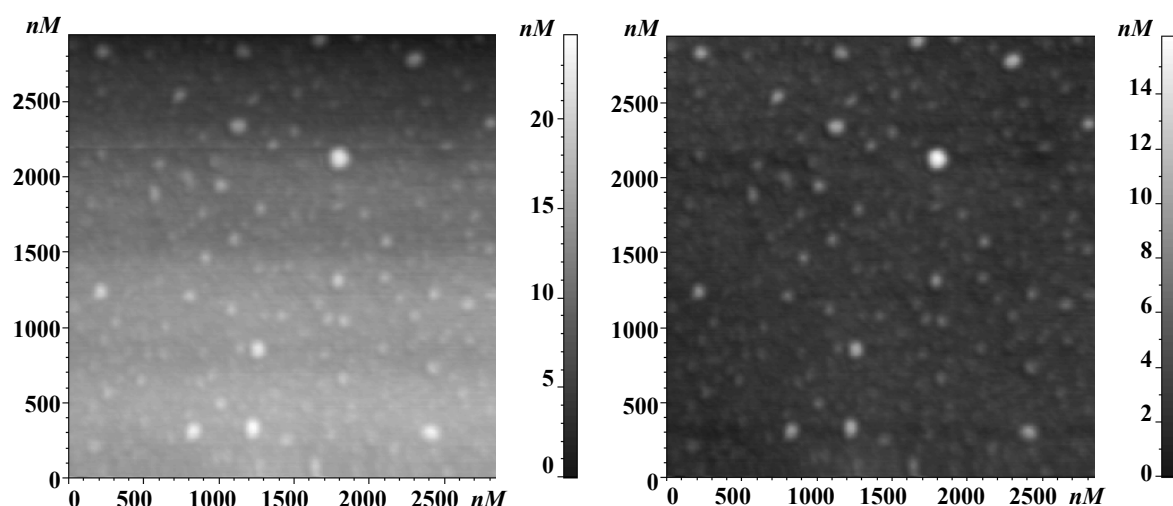


Рис. 9.34. АСМ изображения поверхности образца
(а) — до усреднения по строкам; (б) — после усреднения

фильтрация на основе преобразований Фурье. Как известно, любая функция может быть представлена в виде интеграла Фурье. В случае СЗМ кадра преобразование Фурье производится над дискретными величинами.

На рис. 9.35 показаны результаты Фурье-фильтрации одного

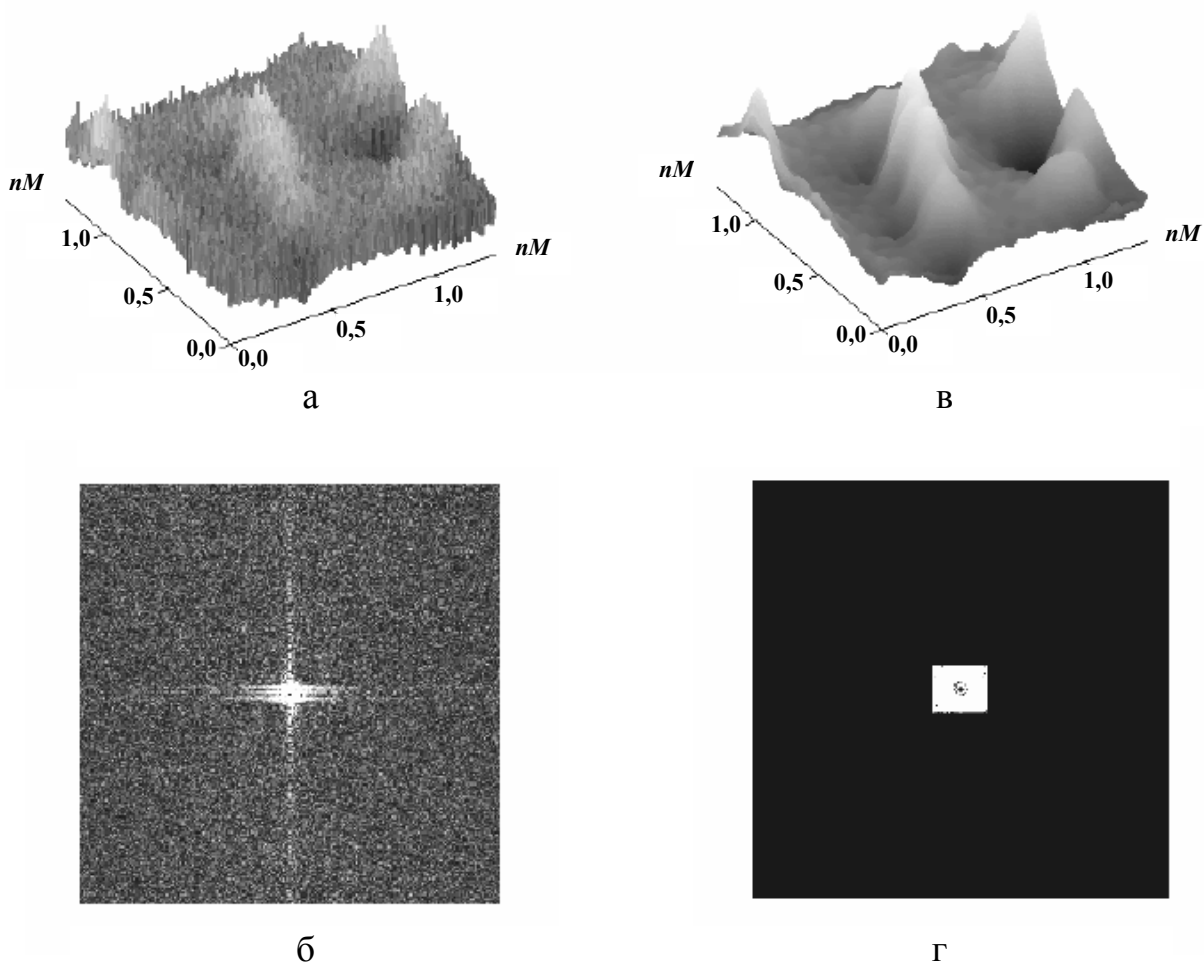


Рис. 9.35. Пример применения Фурье-фильтрации к АСМ изображению поверхности:

а — исходное АСМ изображение, б — спектр исходного изображения, в — отфильтрованное изображение, г — обработка спектра фильтром низких частот

из АСМ изображений реальной поверхности.

Для устранения нежелательных эффектов, связанных с резким изменением спектральной функции на краю фильтра и на границах кадра, применяют фильтры с более сложной спектральной функцией. На основе Фурье-образа можно рассчитать ряд полезных характеристик поверхности.

Таким образом, стандартное программное обеспечение зондовых микроскопов включает в себя достаточно широкий набор средств по визуализации и обработке СЗМ данных. Кроме того, изображения, полученные на сканирующем зондовом микроскопе, могут быть сохранены в одном из графических форматов, что позволяет использовать дополнительные возможности, предоставляемые современными пакетами компьютерных программ по обработке и коррекции изображений.

9.5.2. Методы восстановления поверхности по ее СЗМ изображению

Одним из недостатков, присущих всем методам сканирующей зондовой микроскопии, является конечный размер рабочей части используемых зондов. Это приводит к существенному ухудшению пространственного разрешения микроскопов и значительным искажениям в СЗМ изображениях при сканировании поверхностей с неровностями рельефа, сравнимыми с характерными размерами рабочей части зонда.

Фактически получаемое в СЗМ изображение является «сверткой» зонда и исследуемой поверхности.

Частично данную проблему позволяют решить развитые в последнее время методы восстановления СЗМ изображений, основанные на компьютерной обработке СЗМ данных с учетом конкретной формы зондов. Наиболее эффективным методом восстановления поверхности является *метод численной деконволюции*, использующий форму зонда, получаемую экспериментально при сканировании тестовых (с хорошо известным рельефом по-

верхности) структур. Восстановление исходного рельефа поверхности в данном методе производится путем обратного преобразования. Суть этого метода состоит в том, что СЗМ изображение поверхности повторно (но уже численно) сканируется инвертированным зондом.

Следует отметить, что полное восстановление поверхности образца возможно лишь при соблюдении двух условий: зонд в процессе сканирования коснулся всех точек поверхности, и в каждый момент зонд касался только одной точки поверхности. Если же зонд в процессе сканирования не может достигнуть некоторых участков поверхности (например, если образец имеет нависающие участки рельефа), то происходит лишь частичное восстановление рельефа. Причем, чем большего числа точек поверхности касался зонд при сканировании, тем достовернее можно реконструировать поверхность.

На практике при численной деконволюции СЗМ изображений используется условие минимальности расстояния между зондом и поверхностью при сканировании с постоянной средней высотой.

В этом случае за высоту рельефа поверхности в данной точке можно принять минимальное расстояние между точкой зонда и соответствующей точкой поверхности для данного положения зонда относительно поверхности.

Для калибровки и определения формы рабочей части зондов используются специальные тестовые структуры с известными параметрами рельефа поверхности. Виды наиболее распространенных тестовых структур и их характерные изображения, полученные с помощью атомно-силового микроскопа представлены на рис. 9.36 и 9.37.

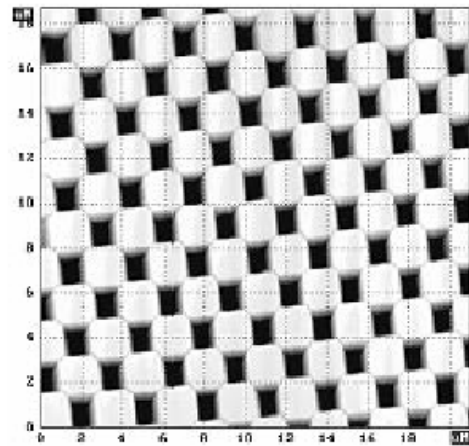
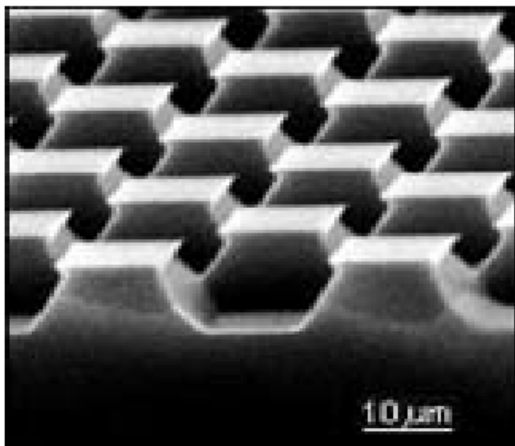


Рис. 9.36. Прямоугольная калибровочная решетка и ее АСМ изображение

Калибровочная решетка в виде острых шипов позволяет хорошо прописывать кончик зонда, в то время как прямоугольная решетка помогает восстановить форму боковой поверхности.

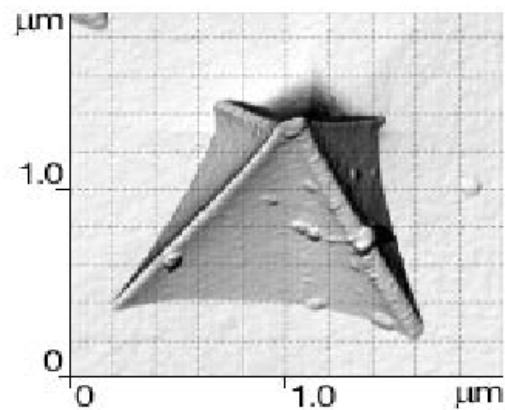
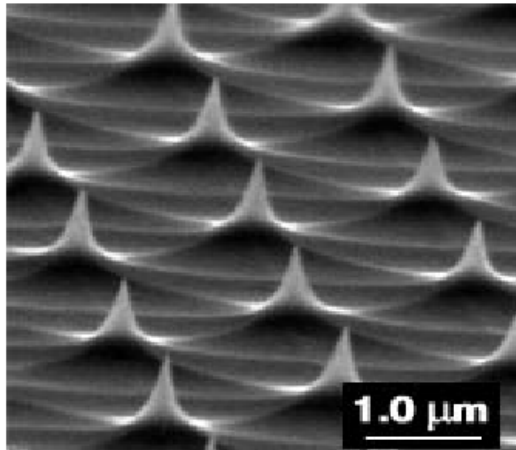


Рис. 9.37. Калибровочная решетка в виде острых шипов и ее АСМ изображение с помощью зонда пирамидальной формы

Комбинируя результаты сканирования данных решеток, можно полностью восстанавливать форму рабочей части зондов.

Вопросы по электронной зондовой микроскопии

1. Перечислите типы и принципы работы сканирующих зондовых микроскопов
2. Охарактеризуйте сканирующий туннельный и сканирующий силовой микроскопы и их основные отличия.
3. Перечислите задачи, решаемые с помощью зондовых микроскопов.
4. Устройство и физические принципы работы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).
5. Как формируется изображение рельефа поверхности в сканирующем туннельном микроскопе?
6. Опишите типы зондов, применяемых в сканирующем туннельном микроскопе.
7. Что лежит в основе работы атомно-силового микроскопа?
8. Охарактеризуйте различные типы зондовых датчиков применяемых в атомно-силовом микроскопе.
9. Охарактеризуйте контактные и бесконтактные колебательные методы изучения рельефа.
10. Что показывает зависимость величины изгиба кантилевера от расстояния между зондовым датчиком и поверхностью образца?
11. Перечислите основные задачи решаемые методами атомно-силовой микроскопии.
12. Укажите принципиальные различия между контактным атомно-силовым и электронно-силовым микроскопами.
13. Охарактеризуйте методы визуализации СЗМ изображений.
14. Из чего складываются искажения СЗМ изображений и методы их выравнивания?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Васильев Д. М.* Дифракционные методы исследования структур: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1998. 501 с.
2. *Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие. М.: Изд-во МИСиС, 2002. 358 с.
3. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопии: Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. М. Расторгуев. М.: Металлургия, 1982. 631 с.
4. *Алешина Л. А., Шиврин О. Н.* Рентгенография кристаллов.: Учеб. пособие. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2004. 320 с.
5. *Андреева В. Д., Анисимов М. И., Новиков Е. В.* Методы анализа. Рентгеноструктурный анализ: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004. 97 с.
6. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Аппаратура, принцип работы, применение: Учебное пособие. Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин, М. К. Бойченко, В. О. Чепцов. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003.
7. *Д. Брандон, У. Каплан.* Микроструктура материалов Методы исследования. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
8. *Скотт В., Лав Г.* Количественный электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1986. 352с.
9. *Рыков С. А.* Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / Под ред. А. Я. Шика. СПб.: Наука, 2001. 52 с.
10. *Мионов В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород, 2004. 114 с.