

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ
(ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра физического материаловедения

Векилова Г.В., Иванов А.Н.

**КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ И
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**

ЧАСТЬ 3

Конспект лекция для потока ФХ – 2,3

Москва, 2007 год

Текст конспекта, выделенный курсивом, содержит дополнительный к программе материал.

Оглавление

НЕЙТРОНОГРАФИЯ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ.....	5
Особенности дифракции электронов и нейтронов на кристаллах.....	5
Основные области применения нейтронографии.....	9
Получение и расчет электронограмм.	17
Основные области применения электронографии.	22

Лекции 4-6

НЕЙТРОНОГРАФИЯ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ

Особенности дифракции электронов и нейтронов на кристаллах.

Нейтроно- и электронография являются дополняющими рентгенографию методами, совместно применяемыми для анализа структуры и фазового состава.

В соответствии с принципом Де-Бройля любая частица, движущаяся со скоростью v и имеющая импульс $p=mv$, проявляет волновые свойства. Ее длина волны

$$\lambda = h / p = h / \sqrt{2m\varepsilon} , \quad (4.7.1)$$

где ε – кинетическая энергия частицы.

В нейтронографии обычно применяют тепловые нейтроны, то есть те, средняя энергия которых $\varepsilon = 3kT/2$, где T – абсолютная температура замедлителя в ядерном реакторе. Для таких нейтронов в соответствии с (4.7.1)

$$\lambda_n = 25,2 / \sqrt{T} \quad (4.7.2)$$

Так, для 20 °С ($T=293K$) $\lambda_n \cong 1,50 \text{ \AA}$.

Для электрона, ускоренного электростатическим полем с разностью потенциалов U по (4.7.1) и с учетом релятивистской поправки к массе

электрона $m = m_0 / \sqrt{1 - v^2 / c^2}$

$$\lambda_e = h / \sqrt{2m_0 eU (1 + eU / 2m_0 c^2)} \quad (4.7.3)$$

Если выразить U в вольтах, а λ в ангстремах, то

$$\lambda_e = 12,26 / \sqrt{U (1 + 0,9788 * 10^{-6} U)} \quad (4.7.4)$$

Для обычно применяемых в электронографии ускоряющих напряжений $U=20\div 100$ кВ длина волны электронов находится в интервале $0,08\div 0,037$ Å. Если электроны ускорены напряжением до 60 кВ, то релятивистской поправкой можно пренебречь, и $\lambda_e = 12,26/\sqrt{U}$.

Особенности рассеяния любого излучения обусловлены его взаимодействием с атомами вещества. Рентгеновские лучи взаимодействуют, в основном, с электронами внутренних оболочек атома. Поэтому амплитуда их рассеяния атомом составляет $10^{-10}\div 10^{-11}$ см (по порядку величины совпадает с диаметром внутренних электронных оболочек), увеличивается с ростом атомного номера z и убывает с увеличением угла рассеяния ϑ (вернее, отношения $\sin\vartheta/\lambda$, см. лекцию 4.5.1). Отрицательно заряженные электроны взаимодействуют с электрическим потенциалом атома, который определяется в данной точке положительным зарядом ядра и отрицательным зарядом всей электронной оболочки. Поэтому амплитуда рассеяния электронов атомом f_s по порядку величины совпадает с размером атома (10^{-8} см), а ее зависимость от z и $\sin\vartheta/\lambda$ дается выражением:

$$f_s = me^2 \lambda^2 (z - f_p) / (2h^2 \sin^2 \vartheta), \quad (4.7.5)$$

где f_p – атомная функция рассеяния рентгеновских лучей (см. лекцию 4.5.1).

Кроме большей абсолютной величины, f_s сильнее зависит от $\sin\vartheta/\lambda$ и слабее от z , чем амплитуда рассеяния рентгеновских лучей. Амплитуда рассеяния электронов является Фурье-образом распределения электростатического потенциала в веществе, и максимумы этого распределения совпадают с центрами атомов. (Напомним, что амплитуда рассеяния рентгеновских лучей – Фурье-образ распределения электронной плотности, однако максимумы этого распределения также совпадают с центрами частиц).

Нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов. В случае потенциального рассеяния нейтроны взаимодействуют непосредственно с дельтаобразным силовым полем ядра, а фаза рассеянной волны меняется на π . В случае

резонансного упругого рассеяния нейтрон захватывается ядром, образуется промежуточное возбужденное ядро, при распаде которого испускается нейтрон той же энергии, что и захваченный. При этом фаза рассеянной волны совпадает с фазой падающей.

Для большинства ядер преобладает потенциальное рассеяние с изменением фазы на π . В этом случае амплитуду рассеяния принято считать положительной. Для ядер с преобладанием резонансного рассеяния амплитуда принимается отрицательной.

Амплитуда ядерного рассеяния нейтронов b_j имеет порядок размера ядра то есть 10^{-12} см. Из-за много меньшего по сравнению с длиной волны размера рассеивающего центра эта амплитуда не зависит, практически, от $\sin\theta/\lambda$, нет и определенной зависимости b_j от z . Более того, изотопы одного и того же элемента обладают различными значениями b_j .

Так например, для ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{62}Ni значения амплитуд ядерного рассеяния составляют, соответственно, 1,44; 0,28; $0,87 \cdot 10^{-12}$ см, а элементы с значительно различающимся атомным номером (например, С и Та) имеют близкие значения амплитуд: 0,66 и $0,70 \cdot 10^{-12}$ см.

Нейтрон обладает спином, следовательно, имеет собственный магнитный момент $\gamma = -1,913$ ядерного магнетона. Поэтому нейтрон может испытывать (в отличие от рентгеновских лучей и электронов) и магнитное рассеяние в результате взаимодействия с магнитным моментом атома \mathbf{s} .

Ясно, что амплитуда такого рассеяния зависит от величины \mathbf{s} и от взаимной ориентации моментов атома и нейтрона. Амплитуда магнитного рассеяния положительна, если эти моменты параллельны, и отрицательна, если они антипараллельны. Следовательно, при беспорядочной ориентации магнитных моментов атомов суммарная интенсивность магнитного рассеяния равна нулю.

Если же магнитные моменты атомов параллельны друг другу (например, в пределах ферромагнитного домена), а падающий пучок нейтронов не поляризован, то усредненная амплитуда магнитного рассеяния нейтронов

$$b_m = r_0 \gamma_s f_p^{BH} \phi(s), \text{ где} \quad (4.7.6)$$

$r_0 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ см – «классический» радиус электрона; величина $\phi(s)$ характеризует взаимную ориентацию магнитного момента s и вектора рассеяния нейтронов (если они параллельны, то $\phi(s)=0$); а f_p^{BH} – амплитуда рассеяния рентгеновских лучей внешними (магнетоактивными) электронами. Поскольку эта величина быстрее убывает с ростом $\sin\vartheta/\lambda$, чем f_p , амплитуда магнитного рассеяния нейтронов также уменьшается сильнее с ростом $\sin\vartheta/\lambda$, чем f_p . По порядку величины амплитуды ядерного и магнитного рассеяния нейтронов одинаковы.

Амплитуда рассеяния атомом характеризует не только интенсивность дифракционных максимумов ($I \sim f^2$), что позволяет оценить минимальное количество вещества, необходимое для получения измеримой интенсивности максимумов (линий), но и глубину проникновения излучения в материал. Чем меньше амплитуда рассеяния, тем слабее излучение взаимодействует с атомами вещества и тем больше глубина проникновения излучения.

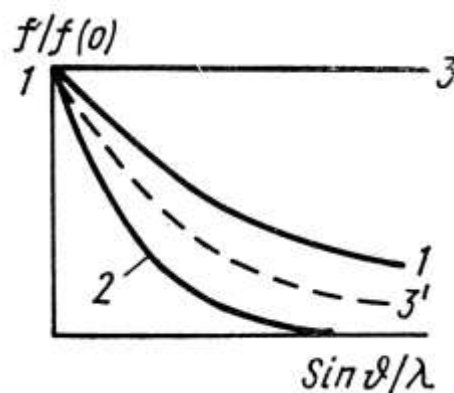


Рисунок 4.7.1 – Зависимость атомной функции рассеяния $f/f(0)$ от $\sin\vartheta/\lambda$ для: 1 – рентгеновских лучей; 2 – быстрых электронов; 3 – ядерного рассеяния нейтронов; 3' – магнитного рассеяния нейтронов.

Сравнение некоторых параметров трех типов излучения приведено в таблице, а на рисунке 4.7.1. представлена угловая зависимость относительной атомной амплитуды рассеяния (значения амплитуд для

каждого излучения нормировано на f при $\sin\theta/\lambda = 0$, $f(0)$, для того же излучения).

Таблица 4.7.1 Параметры рассеяния разных излучений

Параметр	Рентгеновские лучи	Электроны (U=100кВ)	Тепловые нейтроны
Амплитуда рассеяния, см	10–10 ÷ 10–11	10–8	10–12
Глубина проникновения, см	(1÷5)·10–2	(2÷5)·10–5	1÷2
Минимальная толщина слоя анализа, см	10–4 - 10–5	10–6 ÷ 10–7	10–1 ÷ 10–2
Относительная интенсивность линий	1	104 ÷ 106	10–2 ÷ 10–3

Основные области применения нейтронографии.

Нейтронограммы получают на специальном приборе – нейтронном дифрактометре, источником тепловых нейтронов для которого является ядерный реактор. Схема нейтронного дифрактометра приведена на рис. 4.7.2. Коллиматор, вставленный в защитную оболочку реактора, вырезает пучок нейтронов, имеющих непрерывный спектр энергий с максимумом при $\epsilon = 3kT/2$. Этот пучок отражается для монохроматизации от монокристалла (обычно Be, Cu, Pb или кремнистое железо), который вырезает интервал длин волн около $0,1 \text{ \AA}$, то есть степень монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda \cong 0,07$. Поэтому разрешение на нейтронограммах значительно хуже, чем на рентгенограммах, а точность измерения d_{HKL} не лучше $0,05 \text{ \AA}$. Монохроматический пучок направляется на образец, установленный на оси гониометра, а рассеянные образцом нейтроны регистрируются счетчиком. Для получения нейтронограммы образец и

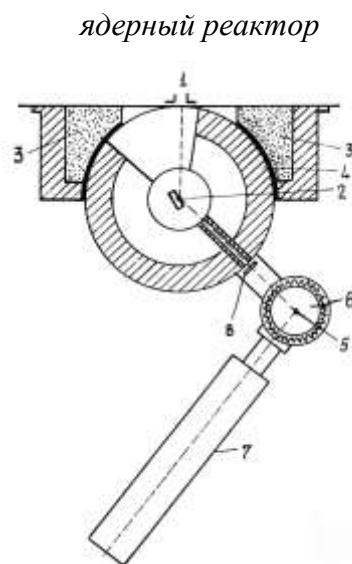


Рисунок 4.7.2 – Схема нейтронного дифрактометра. 1– коллиматор; 2– монохроматор; 3– защита из парафина; 4– защита из свинца; 5– образец; 6– гониометр; 7– детектор; 8– кадмиевая заслонка

счетчик поворачиваются синхронно вокруг оси гониометра, причем счетчик перемещается на вдвое больший угол, чем образец (так же, как в рентгеновском дифрактометре).

Весь нейтронный дифрактометр весит (вместе с защитой) несколько тонн, а время регистрации нейтронограммы из-за малой интенсивности попадающего на образец пучка в несколько раз больше, чем время съемки дифрактограммы на обычном рентгеновском дифрактометре. Поэтому нейтронография применяется, в основном, для решения таких задач, которые нельзя или очень затруднительно решать другими дифракционными методами.

Рассмотрим кратко основные области применения нейтронографии в материаловедении.

1. Определение положения в кристаллической структуре атомов с близкими z .

Из-за близости атомных функций рассеяния рентгеновских лучей и электронов интенсивность линий на рентгенограммах и электронограммах практически не зависит от того, как атомы распределены по различным правильным системам точек. Например, фаза FeCo в неупорядоченном состоянии имеет ОЦК структуру (это твердый раствор). При упорядочении образуется структура типа CsCl с базисом [[Fe: 000; Co: 1/2,1/2,1/2]]. В этом случае отношение интенсивности «структурных» ($H+K+L=2N$) линий к «сверхструктурным» ($H+K+L=2N\pm 1$) на рентгенограмме примерно равно $(z_{\text{Fe}}+z_{\text{Co}})^2 / (z_{\text{Fe}} - z_{\text{Co}})^2 \cong 2810$, и «сверхструктурные» линии не могут быть зарегистрированы из-за их

малой интенсивности. Таким образом, по картине рассеяния рентгеновских лучей невозможно определить, произошло ли упорядочение. Амплитуды ядерного рассеяния нейтронов составляют для Co $0,96 \cdot 10^{-12}$, а для Fe – $0,28 \cdot 10^{-12}$

см. Поэтому отношение интенсивностей вышеприведенных линий на нейтронограмме $(0,96+0,28)^2 / (0,96-0,28)^2 \cong 3,35$.

Зарегистрировать «сверхструктурные» линии и таким образом определить, произошло ли упорядочение, по нейтронограмме возможно, т. к. «сверхструктурные» линии лишь в несколько раз слабее основных, рис. 4.7.3.

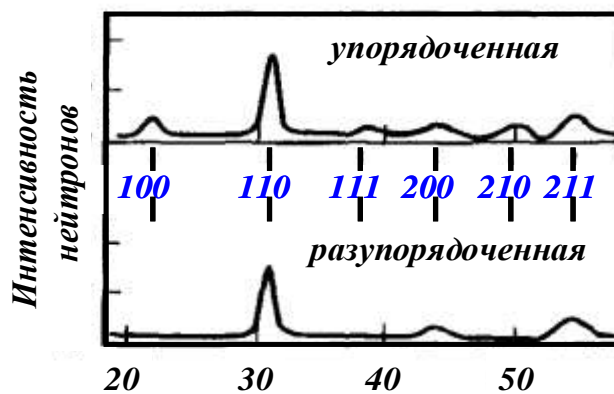
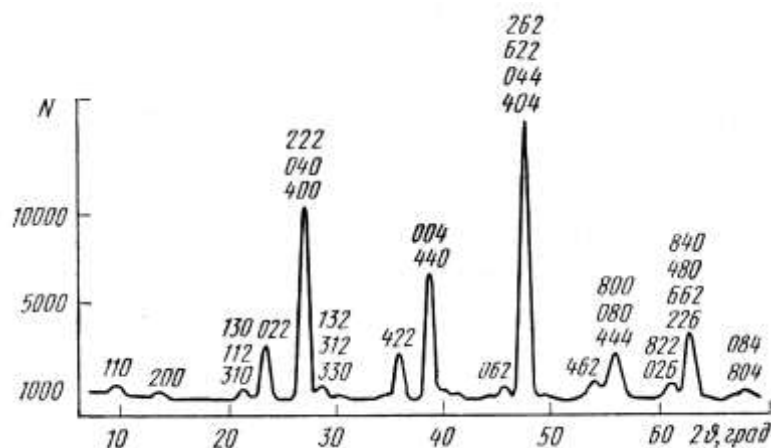
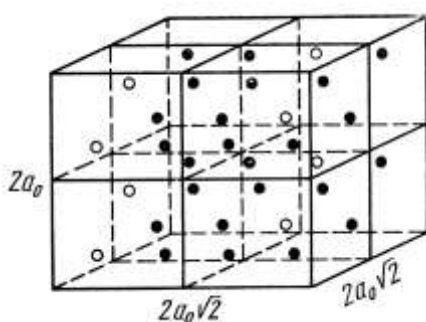


Рисунок 4.7.3 – Нейтронограмма фазы FeCo в упорядоченном и неупорядоченном состояниях.

С помощью нейтронографии были расшифрованы сложные упорядоченные структуры σ -фаз в сплавах Ni-V, Fe-V, Mo-Cr и многие другие.

2. Определение положения атомов с малым z в соединениях, содержащих атомы с большим атомным номером.

Атомные функции рассеяния рентгеновских лучей и электронов для атомов водорода, бора, углерода и азота в несколько раз меньше, чем для атомов элементов с $z > 20$. Поэтому интенсивность максимумов на рентгенограммах и электронограммах определяется, практически, только позициями тяжелых атомов, а амплитуды ядерного рассеяния нейтронов по величине сравнимы с амплитудами рассеяния для Fe, Nb, Mo, W и т.д. Следовательно, на интенсивность максимумов на нейтронограмме влияет положение всех атомов в кристаллической структуре. С помощью нейтронографии изучена кристаллическая структура сотен соединений легких атомов с тяжелыми. Определено положение атомов водорода в многочисленных гидридах, аммониевых солях; положение Be и Al определено в соединениях, например, W и Th (фазы WBe_{13} , WAl_{13} , $ThAl_2$). Нейтронографически было изучено соединение Nb_4D_3 после упорядочения при 100К. Рентгенографически было показано, что атомы ниобия образуют тетрагональную подрешетку и расположены в вершинах и по центрам граней элементарной ячейки с $a = a_0 \sqrt{2}$ и $c = a_0$ (a_0 – период решетки Nb). Такую же подрешетку образуют атомы металла и в соединении NbD. Однако, анализ нейтронограммы рис.4.7.4 выявил наличие дополнительных пиков, которые могли быть проиндексированы лишь в удвоенной по всем направлениям решетке NbD.


 Рисунок 4.7.4 – Нейтронограмма поликристалла Nb_4D_3 при 100К.

 Рисунок 4.7.5 – Удвоенное ГЦТ решётка Nb_4D_3 . Атомы дейтерия (чёрные кружки), вакансии (белые кружки). Атомы Nb (не показаны) находятся в вершинах и центрах граней каждого октанта.

Анализ индексов линий и их интенсивности показал, что в структуре Nb_4D_3 атомы дейтерия и вакансии в тетрапорах расположены упорядоченно, рис.4.7.5, в то время как в ячейке NbD дейтерий занимает тетрапоры статистически. Как отмечалось выше, при рассеянии нейтронов без изменения фазы

(резонансное рассеяние) амплитуде рассеяния приписывают отрицательное значение. Это позволяет составить смесь изотопов одного элемента или твердый раствор с нулевой амплитудой ядерного рассеяния – *нулевую матрицу*. Тогда максимумы интенсивности на нейтронограмме определяются только положением в структуре легких атомов. Так, для Ti и Zr амплитуды составляют $-0,38$ и $0,62 \cdot 10^{-12}$ см, соответственно, поэтому для твердого раствора состава 62 ат. % Ti и 38 ат. % Zr $b_y=0$. Если в такой твердый раствор ввести атомы с малым z , то интенсивность максимумов на нейтронограмме будет определяться только их положением. Метод нулевой матрицы был успешно применен для определения положения водорода в $(Ti,Zr)H_2$ и углерода в аустените (последний был сильно легирован марганцем, который имеет отрицательную амплитуду ядерного рассеяния). Оказалось, что

водород занимает тетраэдрические поры, а углерод – октаэдрические. По существу картину, соответствующую рассеянию от нулевой матрицы, дают соединения V, так как $b_V = -0,05 \cdot 10^{-12}$ см.

3. Изучение текстуры по всей толщине массивного образца.

В связи с большой проникающей способностью нейтронов нейтронография применяется для изучения преимущественной ориентировки зерен в толстых образцах. Был, например, проведен анализ текстуры в листе малоуглеродистой стали толщиной 25 мм. В этом эксперименте, сочетая рентгенографический анализ текстуры поверхностного слоя и нейтронографический анализ текстуры в объеме, удалось выявить влияние сил трения при прокатке на текстурообразование.

4. Магнитная нейтронография.

Нейтроны, как уже указывалось, испытывают магнитное рассеяние на магнитных моментах атомов. Кристаллическая (химическая) ячейка фазы характеризуется определенным размером и базисом. Если атомы этой ячейки имеют разную, но упорядоченную ориентацию магнитных моментов, то такие атомы с точки зрения магнитного рассеяния нейтронов структурно не идентичны. Поэтому в магнетиках различают химическую и магнитную элементарные ячейки, которые могут не совпадать.

В ферромагнетиках ниже температуры Кюри магнитные моменты атомов химической ячейки параллельны, следовательно, она совпадает с магнитной. В антиферромагнетиках ниже температуры Нееля магнитные моменты атомов антипараллельны, но суммарный магнитный момент химической ячейки не равен нулю, а магнитной равен. Магнитная ячейка больше химической, поэтому на нейтронограмме появляются дополнительные максимумы интенсивности чисто магнитного происхождения, которые исчезают при съемке выше температуры Нееля, рис.4.7.6.

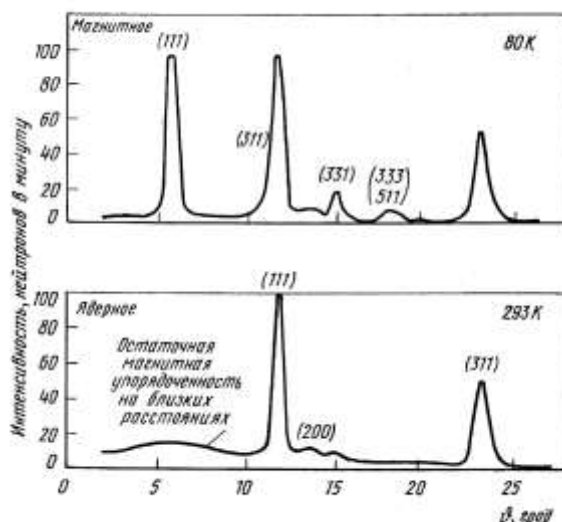
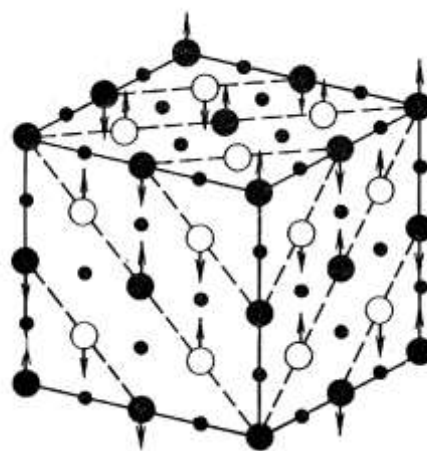


Рисунок 4.7.6 – Нейтронограммы поликристалла MnO , снятые при температурах ниже (80 K) и выше (293 K) антиферромагнитной точки Неля (120K).

Антиферромагнетизм соединения MnO обусловлен тем, что два сорта ионов марганца имеют антипараллельные магнитные моменты (ионы кислорода магнитных моментов не имеют). Ниже температуры Неля в этом соединении возникает магнитная сверхструктура с периодом магнитной ячейки вдвое большим химической, рис.4.7.7.

Рисунок 4.7.7 – Элементарная ячейка магнитной сверхструктуры антиферромагнетика MnO (содержит 8 кристаллических ячеек). Ионы O^{2+} (чёрные малые кружки) и Mn^{2+} (белые кружки) образуют одну подрешётку, а Mn^{2+} с антипараллельным спином (черные большие кружки) – вторую подрешетку.



По существу нейтронография – это единственный прямой метод доказательства упорядочения взаимной ориентировки спинов в антиферромагнетиках. Было, в частности, показано, что типичными антиферромагнетиками являются FeO , FeS , MnF_2 , γ - Mn . Хотя в ферромагнетиках магнитные моменты разных атомов не компенсируют полностью друг друга и эти вещества обладают остаточной намагниченностью, магнитная ячейка в них также не совпадает с химической, и ниже температуры Кюри на нейтронограммах появляются дополнительные линии. Именно с помощью нейтронографии получены прямые доказательства существования

ферримагнитных структур. Такие вещества – ферриты – широко используются в электронике.

Отделение интенсивности магнитного рассеяния от суммарного ядерного и магнитного на нейтронограммах магнетиков всего проще можно провести, сопоставив нейтронограммы, снятые выше (нулевая интенсивность магнитного рассеяния) и ниже (магнитное рассеяние есть) температуры Кюри (Нееля). Для ферромагнетиков можно снять нейтронограмму без и с магнитным полем, которое ориентирует магнитные моменты доменов параллельно вектору рассеяния, что дает нулевую интенсивность магнитного рассеяния (см. (4.7.6)).

Результаты анализа магнитного рассеяния нейтронов важны не только для теории магнетизма, но и для изучения строения атома и природы межатомного взаимодействия в кристаллах.

Получение и расчет электронограмм.

Большое разнообразие процессов взаимодействия электронов с веществом позволяет использовать их для изучения разных характеристик вещества, рис.4.7.8. Дифракция упруго рассеянных (без изменения энергии) электронов с энергией порядка десятков и сотен килоэлектрон-вольт (быстрые электроны) используется для анализа трехмерной атомно-кристаллической структуры. В этом отношении метод дифракции быстрых электронов подобен методу дифракции рентгеновских лучей.

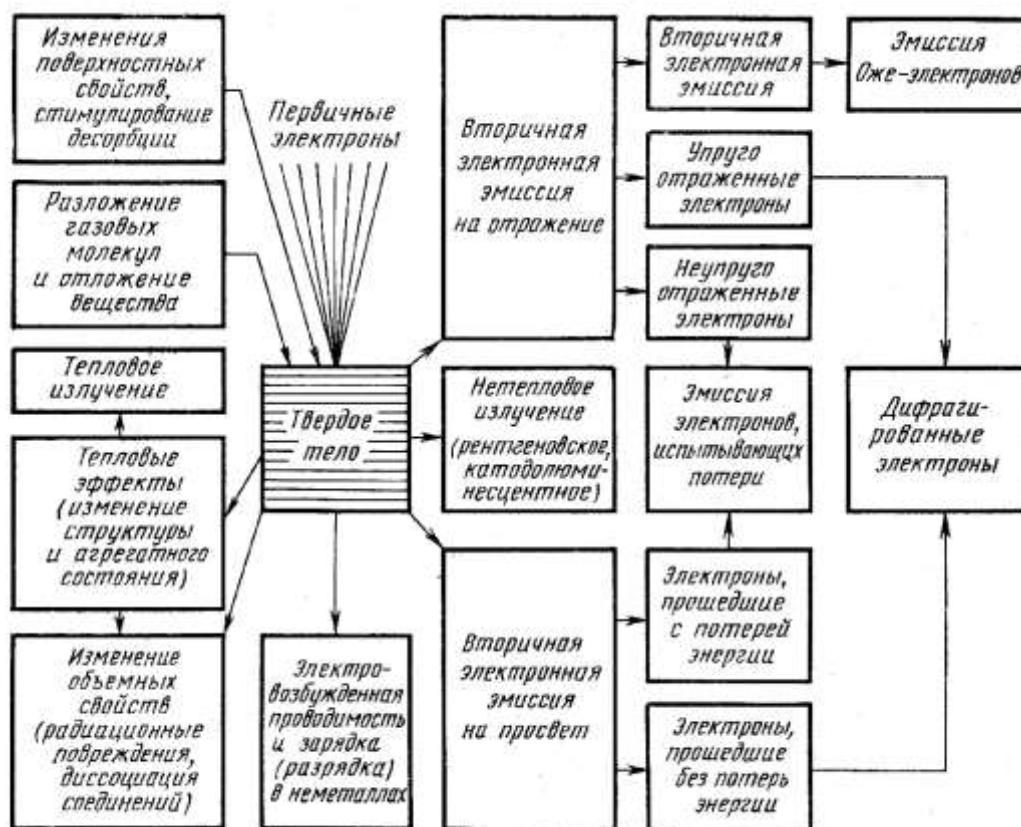


Рисунок 4.7.8 – Схема процессов взаимодействия электронов с веществом и методов электронно-оптического анализа твердого тела.

Получение электронограмм. Картину электронной дифракции – электронограмму – получают либо в специальных приборах – электронографах, либо в электронных микроскопах, например, в просвечивающем электронном микроскопе, работающем в режиме

получения микродифракции (для деталей см. лекцию 8.1). Электронограммы получают как при прохождении пучка электронов через тонкий ($100 \div 300$ нм) образец (съемка «на просвет»), так и при скольжении (угол около $1 \div 3^\circ$) пучка электронов вдоль поверхности массивного объекта (съемка «на отражение»), рис.4.7.9.

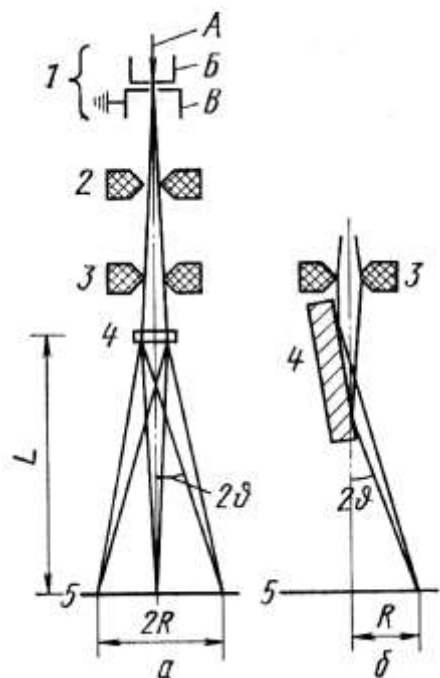


Рисунок 4.7.9 – Схема получения дифракционной картины в электронографе на просвет (а) и на отражение (б): 1 – электронная пушка (А–нить, Б–цилиндр Венельта, В –анод); 2,3– конденсорные линзы; 4–объект; 5– экран.

В обоих случаях электроны, созданные и ускоренные электронной пушкой 1, фокусируются линзами 2, 3 в плоскости флуоресцирующего экрана. Из-за большой интенсивности дифракционных максимумов вследствие значительной величины атомной функции рассеяния (табл.7.1) электронограмму можно непосредственно наблюдать на этом экране. Для регистрации электронограммы применяют фотопленку или специальный детектор электронов.

Возможно регистрировать картину дифракции с помощью встроенной цифровой видеокамеры прямо с экрана или на гибкую пластину с ПЗС-матрицей (как в цифровом фотоаппарате). В трех последних случаях дифракционный спектр фиксируется в цифровой форме, пригодной для последующей компьютерной обработки.

Однако, при съемке электронограмм получаются лишь максимумы с малыми углами θ , так как из-за сильной угловой зависимости атомной функции рассеяния электронов, рис.4.7.1, интенсивность линий на больших углах дифракции исчезающе мала. Поэтому в уравнении Вульфа-Брегга $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, показывающем условие образования максимума

интенсивности при дифракции на кристалле, $\sin\vartheta \cong \vartheta$ (в радианах), и уравнение для дифракции быстрых электронов примет вид:

$$2 d_{hkl} \vartheta = n\lambda \quad (4.7.7)$$

Конструкция держателя образцов в электронографе позволяет перемещать, наклонять и вращать образец, деформировать, нагревать или охлаждать его. Специальная приставка дает возможность исследовать газы и летучие вещества в определенном температурном интервале.

Геометрия электронограмм. В качестве образцов используются как поли-, так и монокристаллы. Рассмотрим геометрию образующейся дифракционной картины с помощью построения Эвальда. Учтем, что из-за малости длины волны электронов (например, $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$ при $U=100 \text{ кВ}$) сфера Эвальда очень близка к плоскости. Узлы обратной решетки монокристалла размыты, а не являются точками. Размытие узлов вызвано мозаичностью кристалла, некоторой непараллельностью (расходимостью) первичного пучка и малой толщиной анализируемого слоя.

Поликристалл представляет собой совокупность множества монокристаллов-зерен, хаотически (если нет текстуры) ориентированных в пространстве. Вектор \mathbf{g}_{hkl} узла hkl обратной решетки (ОР) в каждом зерне имеет, как известно, одинаковую длину $1/d_{hkl}$ и направлен по нормали к (hkl) . Поэтому из-за хаотической направленности одинаковых по длине векторов \mathbf{g}_{hkl} в каждом зерне «узел hkl обратной решетки» поликристалла (то есть совокупность узлов составляющих его зерен) представляет собой сферу радиуса $1/d_{hkl}$, а «обратная решетка» поликристалла – система концентрических сфер. Сфера Эвальда сечет эту системы сфер по окружностям, рис.7.10 а, а рассеянные образцом электроны, для которых выполняется уравнение Вульфа-Брегга (скалярная форма уравнения Лауэ) образуют в пространстве коаксиальные (ось – пучок первичных электронов) конусы (дебаевские конусы).

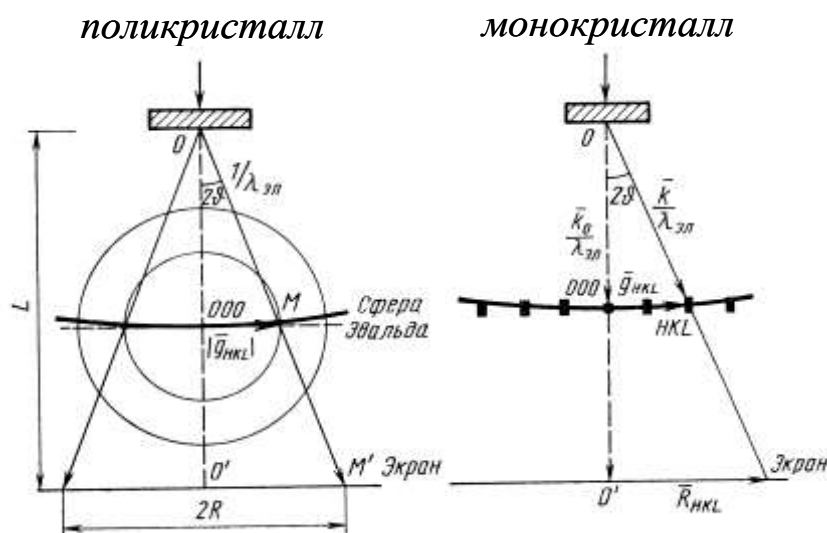


Рисунок 4.7.10 – Построение Эвальда для дифракции быстрых электронов в поликристалле и монокристалле.

Эти конусы пересекают плоскость экрана, образуя concentric окружности (съемка «на просвет») или почти полуокружности (съемка «на отражение»), рис. 4.7.11а,б.

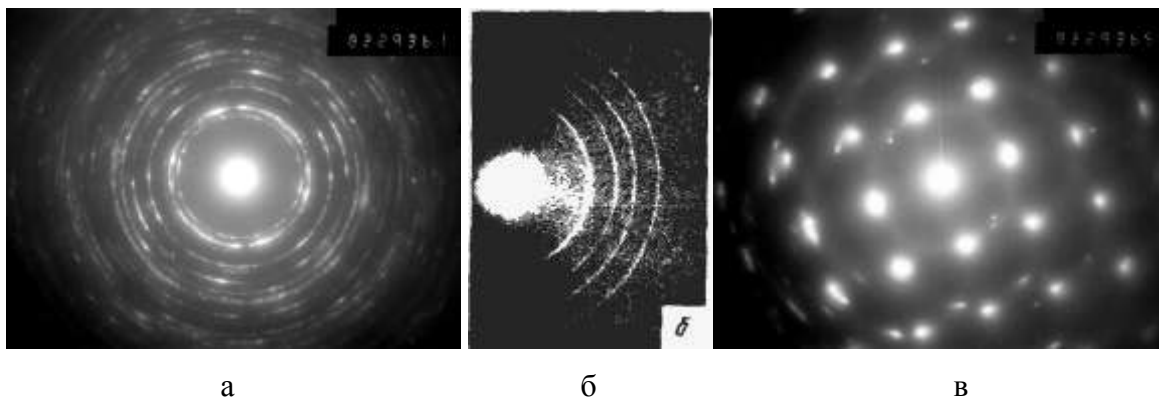


Рис. 4.7.11 Вид электронограмм: (а) – поликристалл, съёмка «на просвет»; (б) – поликристалл, съёмка «на отражение»; (в) – монокристалл, съёмка «на просвет».

Построение Эвальда для монокристалла показано на рис.4.7.10 б. Электронограмма представляет собой систему рефлексов – точек, рис.4.7.11 в. «Точечная» электронограмма является неискаженным изображением нулевой плоской сетки ОР (то есть плоскости ОР, которая проходит через начало координат – узел 000), перпендикулярной падающему пучку электронов. Поскольку нулевая плоская сетка ОР соответствует зоне плоскостей кристаллической решетки с осью $[uvw]$, которая

перпендикулярна сетке, то, найдя индексы двух (минимально) рефлексов (узлов ОР), можно определить индексы оси зоны, которая параллельна падающему пучку электронов, то есть определить ориентировку кристалла. Эта задача постоянно решается в просвечивающей электронной микроскопии при анализе контраста изображений (см. раздел 4.8).

Симметрия точечной электронограммы определяется симметрией кристалла в направлении оси зоны и тем, что нулевая плоская сетка ОР всегда имеет ось симметрии второго порядка (по построению узел 000 – центр инверсии ОР).

Расчет электронограмм. Из подобия треугольников O , 000 , M и O , O' , M' , рис.4.7.10, следует $1/\lambda : g_{\text{HKL}} = L : R$. Учитывая, что $g_{\text{HKL}} = 1/d_{\text{HKL}}$, получим

$$d_{\text{HKL}} = d/n = \lambda L / R = C / R = 1/g_{\text{HKL}}, \quad (4.7.8)$$

где $C = \lambda L$ – постоянная прибора. Так как измерить точно λ и L трудно, постоянную прибора определяют съемкой в тех же условиях электронограммы эталонного вещества (обычно MgO , NaCl , Au и другие) с точно известными значениями d/n . Измерив по этой электронограмме R_{HKL} , находят по (4.7.8) величину C , а затем по электронограмме исследуемого вещества рассчитывают либо набор межплоскостных расстояний (для поликристалла), либо модуль вектора g_{HKL} (для точечной электронограммы). Углы между разными g_{HKL} возможно измерить прямо на электронограмме. Выделив на ней элементарную ячейку плоской сетки и определив индексы рефлексов в ее вершинах, возможно найти индексы оси зоны $[uvw]$ из условия зональности, записанного для любой пары рефлексов ($H_i u + K_i v + L_i w = 0$).

Знание набора d/n и интенсивности для всех отражений позволяет провести по электронограмме фазовый анализ, найти периоды решетки фаз (фазы) и другие характеристики так же, как при анализе картины рентгеновской дифракции. Однако, при проведении электронографического

анализа следует учитывать, что точность определения межплоскостных расстояний по электронограмме поликристалла не превышает обычно $0,01 \div 0,005 \text{ \AA}$, так как, в частности, малы углы дифракции ($\vartheta < 5^\circ$), а из-за размытости рефлексов на точечных электронограммах точность измерения d/n по ним еще ниже. Кроме того, следует иметь в виду, что интенсивность по электронограмме измеряется с большей погрешностью, чем по дифрактограмме.

Основные области применения электронографии.

Области применения электронографии в материаловедении определяются особенностями взаимодействия быстрых электронов с веществом.

1. Определение положения атомов N и C в карбидах и нитридах. В соответствии с выражением (4.7.5) атомная функция рассеяния электронов слабее зависит от атомного номера элемента, чем для рентгеновских лучей. Поэтому положение (базис) атомов с малым z (в частности, N и C) сильнее влияет на интенсивность интерференционных максимумов на электронограмме, чем на рентгенограмме. По электронограмме, следовательно, возможно определение кристаллической структуры карбидов и нитридов металлов с «средним» значением атомного номера (Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo и других).

Так, рентгеновское изучение ε -фазы системы Fe-N показало, что в этой фазе, имеющей очень широкую область гомогенности на диаграмме состояния, атомы железа образуют компактную гексагональную подрешетку. Положение атомов азота из-за их малой рассеивающей способности (по сравнению с железом) по отношению к рентгеновским лучам установить рентгенографически не удалось. По результатам электронографических исследований было обнаружено, что в зависимости от содержания азота и температуры образования нитрида возможны неупорядоченное и три типа упорядоченного размещения неметаллических атомов. Таким образом, фазовое поле ε -фазы на диаграмме следует разбить на четыре поля с соответствующими двухфазными областями между ними.

С помощью изучения электронной дифракции также определены структуры нитридов Co, Nb, Mo и некоторых других металлов.

2. Исследование дисперсных объектов. Известно (см. раздел 4.6), что ширина максимумов (линий) на дифракционной картине обратно пропорциональна размеру кристаллитов (блоков, субзерен) и прямо пропорциональна длине волны. Сильное размытие линий при рентгеновской дифракции на объектах с размером кристаллических частиц менее 5 нм не позволяет провести измерение интенсивности и углового положения линий с приемлемой точностью, а иногда вообще такие фазы определяются как «рентгеновски аморфные». Малая длина волны быстрых электронов (в 40÷50 раз меньше длины волны рентгеновского излучения, используемого в рентгеноструктурном анализе) дает возможность получать четкую дифракционную картину и изучать структуру фаз с размером частиц от 1÷2 нм.

Так из-за высокой дисперсности карбида, выделившегося при низкотемпературном отпуске мартенсита закаленной стали однозначная расшифровка его структуры с помощью рентгеновской дифракции была крайне затруднительной. При электронографическом исследовании (Ю.А. Скаков) удалось установить, что металлические атомы в карбиде образуют гексагональную компактную подрешетку, а атомы углерода занимают хаотически часть ее октаэдрических пор (ϵ -карбид).

3. Изучение структуры тонких пленок, покрытий и поверхностного слоя. Малая проникающая способность и малая толщина слоя, необходимая для создания дифракционной картины достаточной интенсивности, обеспечивают широкое применение электронографии для изучения нанесенных на поверхность тонких пленок или самого поверхностного слоя. Имеется много работ по изучению фазового состава, наличия окисных пленок, структуры и субструктуры (дефектности) поверхности, а также тонких пленок полупроводниковых материалов, полученных путем эпитаксиального роста.

Было обнаружено, что многие ОЦК-металлы (V, Cr, Mo и другие), полученные в виде пленок толщиной $5\div 7$ нм конденсацией на подложку в вакууме имеют ГЦК структуру. Электронографически было показано образование аморфного слоя толщиной около 10 нм на поверхности металла при механической полировке и трении с нагрузкой. Успешно использовали электронографический анализ для изучения начальных стадий окисления Ti, Zr, Nb.

4. Исследование быстропротекающих процессов и неравновесных фаз. Высокая интенсивность линий при дифракции электронов позволяет наблюдать дифракционную картину визуально на экране или быстро (секунды) регистрировать ее на пленку или видеокамерой, или на компьютере при одновременном наблюдении на мониторе. Это дает возможность изучать фазовые и структурные изменения *in situ* («на месте»), то есть непосредственно при воздействии на объект в камере образцов (нагрев, охлаждение, деформация, взаимодействие с газовой атмосферой заданного состава и т.п.). Таким же образом возможно изучать фазы, которые неустойчивы в нормальных условиях, но стабильны (или метастабильны) в условиях эксперимента, проводимого в электронографе.

Текст конспекта, выделенный курсивом, содержит дополнительный к программе материал.