Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

КИНЕМАТИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ИДЕАЛЬНЫМ МОНОКРИСТАЛЛОМ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 20 VI 1955)

Рассмотрим вопрос об интенсивности отражения монохроматической волны при диффракции электронов от одиночного, идеально образованного кристаллика, рассеивающего кинематически.

Реальные препараты, применяющиеся в электронографических структурных исследованиях, редко являются идеальными монокристаллами; чаще они состоят из мозаичных монокристаллов, текстур или поликристаллических агрегатов. Однако случай идеального монокристалла принципиально важен, и рассмотрение его необходимо для последующего вычисления интенсивностей электронограмм от пленок, обладающих вторичной структурой из идеальных монокристальных блоков.

Основное условие кинематичности рассеяния состоит в малой интенсивности вторичных, рассеянных пучков по сравнению с интенсивностью начального, что позволяет, во-первых, пренебречь потерей энергии первичного пучка на образование когерентно рассеянного излучения и, во-вторых, пренебречь рассеянием вторичных пучков. При решении задачи диффракции электронов от атома эти условия реализуются приближением Борна (1).

Интенсивность кинематического рассеяния от кристалла может быть найдена из общего выражения (см., например, (2)):

$$J = \frac{J_0}{r^2} |\Phi_{hkl}|^2 |\mathrm{L}|^2. \qquad (1)$$

Здесь

$$\Phi_{hkl} = \sum_i f_{\text{эл}_i} e^{2\pi i(\mathbf{r}_i \mathbf{H})} \qquad (2)$$

абсолютная величина амплитуды рассеяния электронов элементарной ячейкой кристалла, $f_{\text{эл}_i}$ — атомные амплитуды входящих в ячейку атомов (3) (также их абсолютные величины);

$$|\mathrm{L}|^2 = \prod_{i=1,\,2,\,3} \frac{\sin^2 \pi A_i h_i}{(\pi a_i h_i)^2} \qquad (3)$$

интерференционная функция Лауэ для кристалла с размерами A_1, A_2, A_3; a_i — ребра элементарной ячейки, h_i — расстояния в обратном пространстве от центра данного узла обратной решетки.

Если кристаллик находится в отражающем положении, то на экране возникает пятно, отвечающее сечению данной интерференционной области *hkl* сферой отражения. Для вычисления интегральной интенсивности нужно взять интеграл по значениям интерференционной функции в этом сечении (рис. 1). Электронографическое интерференционное изображение представляет собой сечение обратной решетки в масштабе $L\lambda$ (4). Пятно на экране измеряется расстояниями в обратной решетке ($см^{-1}$) в масштабе

$L\lambda$ (см²), т. е. в сантиметрах. Принимая во внимание, что r в (1) есть расстояние до экрана L, получим для интегральной интенсивности пятна hkl:

$$I_{hkl} = \frac{J_0}{r^2}(L\lambda)^2 |\Phi_{hkl}|^2 \int |\mathrm{L}|^2 dh_1 dh_2. \qquad (4)$$

Интеграл от $|\mathrm{L}|^2$ в данной интерференционной области по направлению h_i есть, как известно, A_i/a_i^2 (см., например, (²)); для направления h_3 следует взять значение интерференционной функции в максимуме: A_3^2/a_3^2. Следовательно,

$$I_{hkl} = J_0 \frac{1}{L^2} |\Phi_{hkl}|^2 (L\lambda)^2 \frac{A_1 A_2 A_3^2}{a_1^2 a_2^2 a_3^2} = J_0 \lambda^2 \left|\frac{\Phi}{\Omega}\right|^2 A_1 A_2 A_3^2. \qquad (5)$$

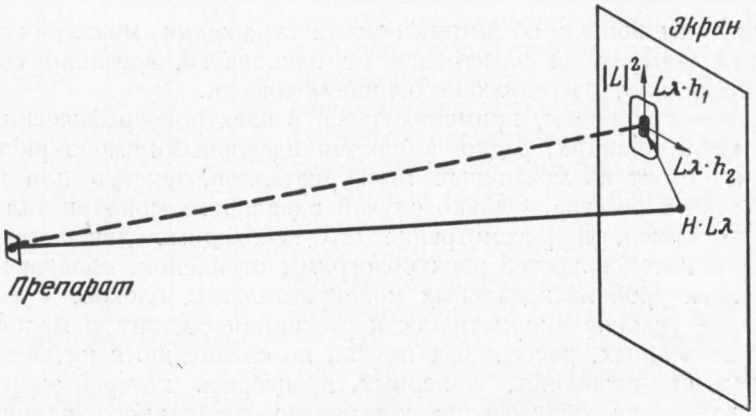


Рис. 1. Схема диффракции электронов от монокристалла

Обозначая площадь кристаллика $A_1 A_2 = S$ ($\Omega = a_1 a_2 a_3$ — объем элементарной ячейки), получим:

$$\frac{I_{hkl}}{J_0 S} = \lambda^2 \left|\frac{\Phi}{\Omega}\right|^2 A_3^2. \qquad (6)$$

Эта простая формула имеет ясный физический смысл. Отношение интегральной интенсивности I_{hkl} к захваченной площадью кристалла интенсивности $J_0 S$ пропорционально квадрату структурной амплитуды и квадрату толщины кристалла A_3. Если кристалл стоит не точно в отражающем положении $h_3 = 0$ (так что сфера отражения проходит не через вершину максимума $|\mathrm{L}|^2$ в третьем направлении, а близко к нему), то I_{hkl} легко подсчитать, подставляя в (5) не A_3^2/a_3^2, а значение $\frac{\sin^2 \pi_3 A_3 h_3}{(\pi a_3 h_3)^2}$ при данном h_3. Оно будет меньше максимального значения A_3^2/a_3^2.

Критерий кинематического рассеяния. Рассеяние можно считать кинематическим лишь когда в (6) $I_{hkl} \ll J_0 S$. В то же время равенство $I_{hkl} = J_0 S$ будет означать уже переход в область динамического рассеяния, поскольку рассеянный пучок при этом сравним по интенсивности с первичным. Отсюда можно найти толщину блока A_3', который в точно отражающем положении рассеивает уже динамически. При этом

$$\lambda \left|\frac{\Phi_{hkl}}{\Omega}\right| A_3' \approx 1. \qquad (7)$$

Поскольку в (7) входит Φ_{hkl} (2), пропорциональное $f_{эл}$, а $f_{эл}$ возрастает с атомным номером, то ясно, что кристаллы с тяжелыми атомами при возрастании A_3 скорее будут вступать в область динамического отраже-

ния. $f_{эл}$ по абсолютной величине для средних $(\sin\theta)/\lambda$ (например $\approx 0{,}3\cdot 10^{8}$ см) составляют для легких атомов примерно $0{,}5—0{,}8\cdot 10^{-8}$ см, для тяжелых $\sim 4—6\cdot 10^{-8}$ см ([3]). Для простых структур, например для кубических металлов, в которых $\Phi = \sum_i f_{эл_i}$ ($i = 2$ или 4), $\Omega \approx 50—100$ Å^3; при $\lambda \approx 0{,}05$ Å получим из (7) для решеток из тяжелых атомов A_3' несколько менее 10^{-6} см, т. е. около 100 Å; для решеток из легких атомов A_3' составит $2—3\cdot 10^{-6}$ см. Эти оценки согласуются с данными ([5]) (см. также ([4])), полученными из рассмотрения предельного случая динамической теории для малых толщин кристаллов.

Надо, однако, иметь в виду, что для большинства кристаллов структурные амплитуды никогда не достигают величины $\Phi_{hkl} = \Sigma f_{эл_i}$ ввиду наличия фазового множителя в (2). Среднее квадратичное значение Φ_{hkl} есть $\overline{\Phi_{hkl}} = \sqrt{\sum_i f_{эл_i}^2}$ ([6]), т. е. для структуры из n одинаковых атомов $\overline{\Phi_{hkl}} = \sqrt{n}\cdot f_{эл}$. На один атом в кристаллах приходится в среднем объем порядка 20—25 Å^3, т. е. $\Omega = 25\cdot n$Å^3. Подставляя все эти цифры в (7), найдем, что $A_3' \approx 500\sqrt{n}/f_{эл}$ Å. Здесь и в (8) A_3' будет выражено в Å, если $f_{эл}$ выразить также в Å, т. е. умножить абсолютные значения $f_{эл}$ на 10^8. Учитывая, что наиболее сильные амплитуды могут в несколько раз превышать средние значения $\overline{\Phi_{hkl}}$, коэффициент 500 нужно уменьшить в 2—3 раза, т. е.

$$A_3' \approx 200\sqrt{n}/f_{эл}. \qquad (8)$$

Для органических кристаллов средней сложности с 20—25 атомами в ячейке и $f_{эл} \approx 0{,}6$ $A_3' \approx 1500$ Å. Для структур с тяжелыми атомами при тех же n $A_3' \approx 300—400$ Å. Эти величины согласуются с оценками, сделанными в ([4]). Поскольку A_3' означает граничную толщину, то ниже ее рассеяние будет кинематическим, а при толщине препаратов близкой или большей A_3' — динамическим. Следовательно, препараты, применяемые в электронографических структурных исследованиях, имеющие обычно толщины в несколько единиц на 10^{-6} см, рассеивают в большинстве случаев кинематически, исключение могут составлять самые простые структуры.

Таким образом, из (7) и (8) следует, что кинематическому характеру рассеяния способствуют уменьшение длины волны λ (т. е. увеличение ускоряющего напряжения), увеличение сложности структуры и числа атомов в элементарной ячейке, уменьшение атомного номера.

Отметим в заключение, что выражение (6) можно представить в виде

$$I_{hkl} = J_0\lambda^2 \left|\frac{\Phi}{\Omega}\right|^2 VA_3, \qquad (6')$$

в котором выступает обычная для кинематического рассеяния пропорциональность интегральной интенсивности рассеивающему объему V. Подчеркнем еще раз, что эта формула, определяющая интенсивность рассеяния идеальным монокристаллом, должна быть модифицирована с учетом строения образца, если он представляет собой мозаичный монокристалл, текстуру или поликристалл. Этот вопрос будет разобран отдельно в другом месте.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
16 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Ф. Мотт, Г. Месси, Теория атомных столкновений, М., 1936. [2] M. v. Laue, Röntgenstrahl-Interferenzen, Leipzig, 1948. [3] Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, 25, 157 (1953). [4] З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд. АН СССР, 1949. [5] M. Blackman, Proc. Roy. Soc., 173, 68 (1939). [6] A. I. G. Wilson, Acta Cryst., 2, 318 (1949).