

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.531 535.3+548.73

**ДВОЙНЫЕ ОТРАЖЕНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ  
В КРИСТАЛЛАХ***Ю. С. Терминасов и Л. В. Тузов***1. ВВЕДЕНИЕ**

Двойными отражениями рентгеновых лучей называют<sup>1-3</sup> одно из дифракционных явлений, при котором луч, отраженный в соответствии с представлением Вульфа — Брэгга от некоторого семейства параллельных плоскостей в кристаллическом образце, отражается второй раз в том же образце от плоскостей того же самого или другого семейства. Направление распространения и интенсивность дважды отраженных лучей, как и в случае обычных, однократных отражений, определяются экспериментальными условиями и структурой исследуемого объекта. Следовательно, двойные отражения в принципе могут быть использованы для структурных исследований и, во всяком случае, возможность их возникновения должна учитываться при изучении других дифракционных эффектов. Так как явления дифракции в кристаллах имеют место не только для рентгеновых лучей, но и для частиц, прежде всего для электронов и нейтронов, очевидно, что двойные отражения могут происходить и при прохождении через кристаллы пучков частиц.

На возможность возникновения двойных отражений в кристаллах Бете<sup>4</sup> указывал еще в 1928 г. при рассмотрении дифракции электронов. Экспериментально они были обнаружены вначале также для электронов<sup>5, 6</sup>. Это объясняется, по-видимому, тем, что для электронной дифракции вероятность возникновения двойных отражений очень велика, а относительная интенсивность дифракции значительно выше, чем для рентгеновых лучей. Затем во многих работах эти отражения наблюдались для рентгеновых лучей, а в последние годы и для нейтронов.

В первых работах изучение двойных отражений проводилось на монокристаллах. На то, что такие отражения должны возникать и в поликристаллических образцах, Реннингер<sup>7, 8</sup> указывал в 1937 г. Однако для поликристаллов долго не удавалось наблюдать связанные с этим явлением эффекты столь же отчетливо, как для монокристаллов. Между тем, вероятно, именно двойными отражениями следовало объяснять наблюдавшееся, начиная с 1939 г.<sup>9</sup>, многими исследователями диффузное рассеяние рентгеновых лучей деформированными металлами в области малых углов рассеяния. Впервые на это обратили внимание Нейнабер, Браммер и Бимен<sup>10-12</sup> в 1955 г. и Вебб и Бимен<sup>13, 14</sup> в 1956 г. После этого было выполнено много работ, посвященных изучению природы малоуглового рассеяния деформированными металлами и сплавами и дальнейшим исследованиям явления двойного отражения как в монокристаллах, так и в поликристаллических образцах. В соответствии с полученными при этом результатами была поставлена под сомнение принципиальная

возможность измерений субмикроскопической пористости некоторых кристаллических материалов методами малоуглового рассеяния<sup>15</sup>. Результаты работ, обсужденных в 1958 г. на конференции по малоугловому рассеянию рентгеновых лучей\*), показали, что интенсивностью двойных отражений в ряде случаев действительно нельзя пренебрегать при изучении слабых дифракционных эффектов и, в частности, при интерпретации «истинного» малоуглового рассеяния металлами, которое обусловлено наличием в образце неоднородностей электронной плотности.

Краткие обзоры работ, посвященных изучению двойных отражений (в основном работ, которые обсуждались на упомянутой конференции), приведены в<sup>16-18</sup>. Настоящий обзор посвящен более систематическому изложению результатов, полученных до 1963 г. Здесь подробно рассматривается геометрия двойных отражений; приводятся основные результаты теоретических расчетов и экспериментальных измерений их интенсивности, отмечаются методы отделения вызываемых ими эффектов в тех случаях, когда они являются паразитными, мешающими наблюдению других дифракционных эффектов, и возможные области применения двойных отражений в структурных исследованиях.

## 2. ГЕОМЕТРИЯ ДВОЙНЫХ ОТРАЖЕНИЙ

### а) Двойные отражения в монокристаллах

Геометрические условия отражения рентгеновых лучей в кристаллах определяются уравнением Вульфа — Брэгга

$$2d_1 \sin \vartheta_1 = \lambda, \quad (2.1)$$

где  $d_1$  — межплоскостное расстояние для семейства отражающих плоскостей ( $h_1 k_1 l_1$ ),  $\vartheta_1$  — угол скольжения для падающего и отраженного лучей,

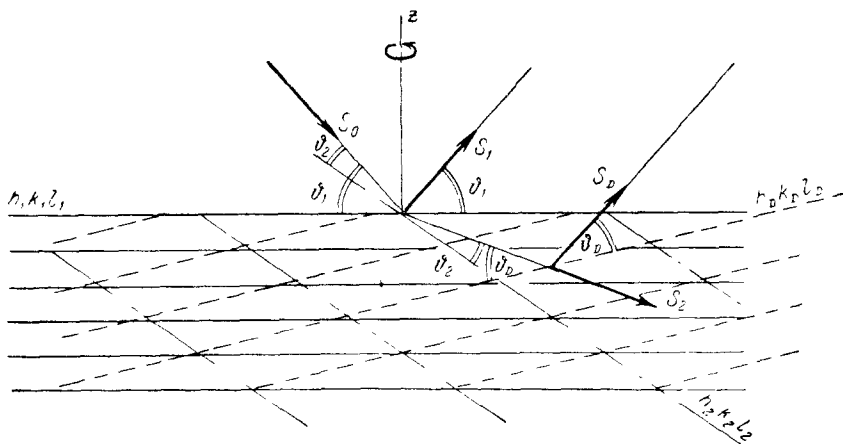


Рис. 1. Двойное отражение в совершенном монокристалле.

$\lambda$  — длина волны падающего на кристалл излучения; порядок отражения полагаем учтенным индексами отражающих плоскостей. Если такое условие выполнено, то луч, падающий на кристалл в направлении, определяемом единичным вектором  $S_0$ , отражается в направлении, определяемом единичным вектором  $S_1$  (рис. 1). При некоторой ориентировке кристалла

\*) Труды конференции опубликованы в «Journal of Applied Physics» 30 (5), 601 (1959).

относительно падающего луча, кроме отражения от плоскостей  $(h_1k_1l_1)$ , возможно также отражение от другого семейства плоскостей  $(h_2k_2l_2)$ . Такое отражение возникает в направлении  $S_2$ , если выполняется условие

$$2d_2 \sin \vartheta_2 = \lambda, \quad (2,2)$$

где  $d_2$  — межплоскостное расстояние для семейства плоскостей  $(h_2k_2l_2)$ ,  $\vartheta_2$  — угол скольжения, отсчитываемый от плоскостей этого семейства.

Одновременное выполнение условий (2,1) и (2,2) экспериментально можно осуществить, например, вращением кристалла вокруг оси  $z$ , параллельной нормали к отражающим плоскостям  $(h_1k_1l_1)$  <sup>7, 8, 19</sup>. При таком вращении плоскости  $(h_1k_1l_1)$  не выходят из отражающего положения, так что в направлении  $S_1$  отраженный луч наблюдается постоянно, а в направлении  $S_2$  отражение происходит только тогда, когда выполняется условие (2,2).

Можно показать, что при выполнении условий (2,1) и (2,2) некоторое третье семейство плоскостей в кристалле  $(h_Dk_Dl_D)$  оказывается в отражающем положении для отраженного луча  $S_2$ , т. е. выполняется условие

$$2d_D \sin \vartheta_D = \lambda, \quad (2,3)$$

где  $d_D$  — межплоскостное расстояние для плоскостей  $(h_Dk_Dl_D)$ ,  $\vartheta_D$  — соответствующий угол скольжения. Другими словами, в этом случае наблюдается явление двойного отражения: луч, сначала отраженный от плоскостей  $(h_2k_2l_2)$  в направлении  $S_2$ , отражается затем от плоскостей  $(h_Dk_Dl_D)$  в направлении  $S_D$ . При этом направление  $S_D$  оказывается параллельным  $S_1$ . В этом можно легко убедиться, если рассматривать условия отражения, пользуясь представлением об обратной решетке и сфере отражения. На рис. 2 представлена часть плоскости обратной решетки кристалла. Окружность, изображенная сплошной линией, соответствует пересечению сферы отражения с плоскостью рисунка. Центр  $C$  сферы находится на прямой, параллельной направлению падающего луча и проходящей через начальный узел  $O$  обратной решетки, причем  $OC = \frac{1}{\lambda}$ . Так как рассматривается случай, когда выполняются одновременно условия отражения (2,1) и (2,2), сфера отражения проходит через узлы  $P_1$  и  $P_2$ , соответствующие плоскостям  $(h_1k_1l_1)$  и  $(h_2k_2l_2)$ .

Луч, отраженный в направлении  $S_2$ , будем рассматривать как первичный луч. Тогда пересечение с плоскостью рисунка, связанной с ним сферы отражения изобразится пунктирной окружностью, центр  $C'$  которой расположен на прямой  $C'O$ , параллельной  $S_2$ , при этом  $C'O = CO$ . Из центра  $C'$  проведем радиус  $C'P_D$ , параллельный  $CP_1$ . Тогда из простых геометрических соотношений следует, что

$$\overrightarrow{P_DP_1} = \overrightarrow{OP_2}, \quad \overrightarrow{OP_1} = \overrightarrow{OP_2} + \overrightarrow{OP_D}. \quad (2,4)$$

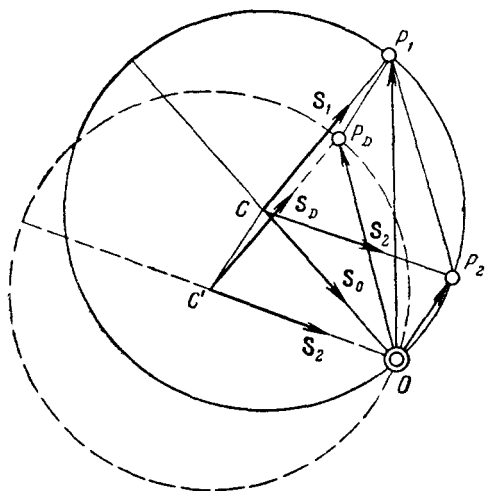


Рис. 2. Схема двойного отражения в обратном пространстве.

Но  $\overrightarrow{OP_1}$  и  $\overrightarrow{OP_2}$  — векторы обратной решетки, следовательно,  $\overrightarrow{OP_D}$  — также вектор обратной решетки. Это значит, что на (пунктирной) сфере отражения, связанной с лучом  $S_2$ , в точке  $P_D$  находится узел обратной решетки и в направлении  $S_D$  распространяется дважды отраженный луч. Очевидно также, что  $S_D \parallel S_1$ . Нетрудно получить соотношения между индексами узлов  $P_1 (h_1 k_1 l_1)$ ,  $P_2 (h_2 k_2 l_2)$  и  $P_D (h_D k_D l_D)$ .

Так как

$$\overrightarrow{OP_1} = h_1 \mathbf{a}^* + k_1 \mathbf{b}^* + l_1 \mathbf{c}^*,$$

$$\overrightarrow{OP_2} = h_2 \mathbf{a}^* + k_2 \mathbf{b}^* + l_2 \mathbf{c}^*,$$

$$\overrightarrow{OP_D} = h_D \mathbf{a}^* + k_D \mathbf{b}^* + l_D \mathbf{c}^*,$$

где  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  — основные векторы обратной решетки, из (2,4) следует, что

$$h_1 = h_2 + h_D, \quad k_1 = k_2 + k_D, \quad l_1 = l_2 + l_D. \quad (2,5)$$

Таким образом, дважды отраженный луч  $S_D$  возникает в том же направлении, что и луч  $S_1$ , испытавший обычное, однократное отражение, причем индексы отражений связаны друг с другом равенствами (2,5).

Так как в терминах обратной решетки условием возникновения дважды отраженного луча является одновременное нахождение на сфере отражения двух (или большего числа) узлов обратной решетки, не считая начального узла, можно воспользоваться этим условием и для кристалла с известной структурой найти соответствующие соотношения между индексами вульф-брегговских отражений, длиной волны используемого излучения и ориентировкой кристалла относительно первичного пучка. Общее решение такой задачи выполнено в работе <sup>20</sup>. В случае кубических кристаллов указанное соотношение определяется формулой

$$\left[ \left( \frac{a}{\lambda} \right)^2 - \frac{p^2}{4} \right] \cos^2 \beta = K^2,$$

где  $a$  — параметр решетки,  $p^2 = h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$ ,

$$K^2 = \frac{1}{4} \frac{[(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2)]^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2 - \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}},$$

$\beta$  — угол между плоскостью, проходящей через центр сферы отражения и вектор  $\overrightarrow{OP_1}$  (рис. 2), и плоскостью, проходящей через узел обратной решетки  $P_2$  и вектор  $\overrightarrow{OP_1}$  (на рис. 2 этот угол равен нулю).

Для кристаллов со сложной структурой двойные отражения должны возникать довольно часто <sup>2</sup>. Но обычно эти отражения являются слабыми и поэтому незаметными на «фоне» более сильного отражения  $(h_1 k_1 l_1)$ , тем более, что усиление отражения  $(h_1 k_1 l_1)$  за счет двойного отражения  $(h_2 k_2 l_2) - (h_D k_D l_D)$  частично или полностью компенсируется ослаблением вследствие явления «просветления» (Aufhellung <sup>1</sup>), т. е. уменьшения интенсивности одного отражения из-за одновременного появления другого. Экспериментальное исследование этого явления проводилось, например, в работе <sup>21</sup> для кварца. Однако в некоторых случаях интенсивности отражений  $(h_2 k_2 l_2)$  и  $(h_D k_D l_D)$  могут быть настолько высокими, что интенсивность отражения  $(h_1 k_1 l_1)$  заметно изменяется за счет двойного отражения,

и это создает возможность экспериментальных ошибок в определении интенсивностей отражений<sup>2</sup>. Для дифракции нейтронов это показано в работах<sup>22-25</sup>.

Если интенсивность отражения ( $h_1 k_1 l_1$ ) очень мала или это отражение вообще отсутствует, будучи запрещенным структурным фактором или пространственной группой кристалла, а два других отражения являются достаточно интенсивными, то двойное отражение в направлении  $S_1$  будет наблюдаться в более или менее «чистом» виде. В качестве примера, иллюстрирующего такой случай, на рис. 3 изображена схема двойного отражения  $(111) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  в кристалле алмаза<sup>26</sup>. Здесь изображена плоскость

обратной решетки алмаза, проходящая через начальный узел и узловые прямые  $[100]$  и  $[011]$ . Точками отмечены те узлы обратной решетки, которым соответствует структурный фактор, не равный нулю. Для остальных узлов структурный фактор равен нулю; этим узлам соответствуют индексы  $hkl$ , смешанные по четности, а также те, для которых  $h + k + l = 4n + 2$ , где  $n$  — целое число. Ориентировка кристалла по отношению к первичному лучу  $S_0$  и длина волны падающего на кристалл излучения подобраны так, что сфера отражения проходит через узлы  $111$  и  $200$  обратной решетки. При этом в направлении  $S_2$  возникает луч, соответствующий отражению  $(111)$ . Отражения  $(200)$  в направлении  $S_1$  не происходит, так как соответствующий ему структурный фактор равен нулю. Пунктиром показано пересечение с плоскостью рисунка сферы отражения, связанной с лу-

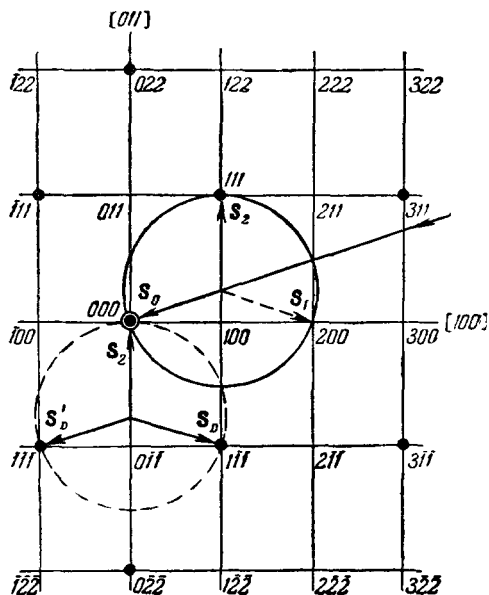


Рис. 3. Двойное отражение  $(111) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  в алмазе.

чом  $S_2$ . Эта сфера проходит через узел  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  обратной решетки. Следовательно, в направлении  $S_D$  возникает дважды отраженный луч. Так как  $S_D \parallel S_1$ , двойное отражение происходит в направлении, соответствующем запрещенному отражению  $(200)$ . Возникает также и двойное отражение  $(111) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  в направлении  $S'_D$ , совпадающем с направлением первичного пучка  $S_0$ .

Двойное отражение в алмазе в направлении запрещенного отражения  $(200)$  экспериментально наблюдалось в работах<sup>7, 8, 26</sup>. Известны и другие работы, в которых представление о двойных отражениях привлекалось для объяснения возникновения запрещенных отражений. Например, в работах<sup>4-6</sup> такое представление использовалось при изучении дифракции электронов в кристаллах.

Двойные отражения рентгеновых лучей наблюдались Косселем и Фогесом<sup>27, 28</sup>. Их систематическое изучение впервые было проведено Вейглем и др.<sup>29-30</sup> и особенно Реннингером<sup>7, 8</sup>. Реннингер измерял интенсивность запрещенного отражения  $(222)$  алмаза на  $\text{CuK}\alpha$ - и  $\text{MoK}\alpha$ -излучениях для нескольких кристаллов при разных углах поворота их относительно нормали к плоскости  $(111)$ . Отражение  $(222)$  наблюдалось в виде слабого рефлекса при любой ориентировке кристалла относительно нормали

к отражающей плоскости \*). На фоне этого рефлекса Реннингер при работе с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением обнаружил 36 максимумов интенсивности, возникающих при полном повороте кристалла, из них 12 особенно сильных: их интенсивность превышала интенсивность «фона» в 10—20 раз. Максимумы интенсивности наблюдались также на фоне запрещенного отражения (200). В случае  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения наименьшая интенсивность отражения (200) составляла  $\frac{1}{6}$  средней интенсивности отражения (222), а интенсивность максимумов превосходила минимальные значения в 70 раз. Интенсивность этих максимумов, а также их связь с ориентировкой кристалла можно было объяснить только двойными отражениями рентгеновых лучей. Реннингер назвал это явление «окольным возбуждением» (Umweganregung). В опытах автора наиболее интенсивные максимумы в направлении отражения (222) возникали от последовательных отражений (334) и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  или  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  и (334), а также от отражений, соответствующих таким циклическим перестановкам указанных индексов, при которых их сумма остается равной 222.

Реннингером был проведен приближенный теоретический расчет интенсивности двойных отражений с учетом взаимодействия первично и вторично отраженных лучей, проходящих в кристалле, но без учета поглощения. Оказалось, в частности, что интенсивность должна существенно зависеть от величины и качества кристалла. Более точный расчет интенсивности на основе модели мозаичной структуры, обычно применяемой при расчетах вторичной экстинкции, с учетом поглощения отраженных лучей проведен недавно Шермером <sup>37</sup>.

Пабст <sup>38</sup>, изучая структуру ральстонита, обнаружил на рентгенограммах вращения, получавшихся в  $\text{CuK}_\alpha$ - и  $\text{FeK}_\alpha$ -излучениях, рефлекс 442, разрешенный пространственной группой, но запрещенный в связи с особыми положениями атомов в этой структуре. Сначала графически, с помощью проекции обратной решетки, а затем и прямым расчетом было показано, что этот рефлекс появляется вследствие двойного отражения (333)— $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ .

Дэвиссон и Хэворт <sup>39</sup> двойными отражениями объяснили происхождение рефлексов, которые получались на рентгенограммах при вращении вместе с пленкой кристалла кварца вокруг оси, параллельной нормали к плоскости (001), установленной под брэгговским углом для запрещенного отражения (002)  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Число таких рефлексов на рентгенограмме при повороте кристалла на  $360^\circ$  достигало 108; наиболее интенсивные из них возникали в результате двойных отражений вида (011)— $(\bar{0}\bar{1}\bar{1})$  и (013)— $(\bar{0}\bar{1}\bar{1})$ . Общее число двойных рефлексов, рассчитанное по плотности узлов в обратной решетке кварца, оказалось порядка 700. Однако интенсивность большинства из них была ниже чувствительности метода, и многие рефлексы не получались на пленке даже при 72-часовой экспозиции.

Коллин и Липскомб <sup>40</sup> также двойными отражениями рентгеновых лучей объяснили происхождение слабого рефлекса 302 на полученных в  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении рентгенограммах грурита, для которого отражения типа  $h0l$  при  $h + l$  нечетном запрещены.

Двойными отражениями  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения были объяснены аномальные рефлексы на рентгенограммах вращения сплавов Al — Cu в работе

\*) Выявление причин возникновения этого отражения, а также теоретическому и экспериментальному определению его интенсивности посвящено много работ <sup>31—36</sup>. Например, в работах Брилля <sup>31</sup> и Конобеевского и Мамедова <sup>32</sup> наличие слабого отражения (222) объяснено асимметрией в распределении электронов в атомах углерода в решетке алмаза: в промежутках между соседними атомами валентные электроны образуют «соединяющие» заряды, обеспечивающие гомеополлярную связь.

Силкока<sup>41</sup>. Эти рефлексы возникали за счет двух последовательных отражений, происходящих сначала от плоскостей одного семейства в решетке алюминия, а затем — от плоскостей другого семейства в решетке фазы  $\theta'$ , когерентно связанной с решеткой матрицы (или в обратной последовательности). По-видимому, в этой работе впервые сообщен пример таких двойных отражений, для которых семейства плоскостей, дающих последовательные отражения, принадлежат разным структурам. Вследствие этого индексы аномальных рефлексов, вызванных двойными отражениями, вычисленные для какой-либо одной структурной составляющей (в работе<sup>41</sup> они вычислялись для решетки алюминия), оказываются не целыми и не равными сумме индексов последовательных отражений (если эти последние определяются обычным методом для решетки одной и соответственно другой структурной составляющих).

В работе Блэнда<sup>42</sup> исследовались запрещенные пространственной группой отражения для  $\sigma$ -фазы системы Ni — V, возникновение которых ранее объяснялось частичным упорядочением структуры этой фазы. Блэнд показал, что такая трактовка является неверной, так как она не в состоянии объяснить ряда экспериментальных фактов. Например, нельзя было понять, почему запрещенные отражения наблюдаются в случае использования  $\text{Cr}$ -излучения, но не наблюдаются на  $\text{Mo}$ -излучении; почему запрещенные отражения, если они появляются не на нулевой слоевой линии рентгенограммы вращения, обнаруживаются только на верхней или только на нижней половинах снимка и никогда не появляются одновременно вверх и вниз и т. д. Представление о двойных отражениях позволило автору полностью объяснить как свои наблюдения, так и наблюдения других авторов.

Реннингер<sup>43</sup>, продолжая исследования отражений в алмазе, показал, что двойные отражения происходят как в алмазах типа I (по классификации Робертсона и др.<sup>44</sup>), так и в алмазах типа II, хотя их интенсивность оказывается различной. Это различие объяснено разной степенью совершенства кристаллов I и II типов.

Френкель<sup>19</sup> сконструировал специальную камеру с синхронным вращением исследуемого кристалла и пленки. В этой камере двойные отражения фиксировались в виде интенсивных рефлексов на слабом фоне запрещенных отражений, получающихся в виде линии. Используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, автор обнаружил двойные отражения в направлении запрещенного отражения (222) для монокристаллов алмаза и германия, но не наблюдал их для кремния, хотя, как известно, тип структуры для всех указанных кристаллов одинаков. Автор считает, что это можно объяснить невысокой степенью совершенства исследованного кристалла кремния. С помощью той же камеры Френкель и Кальман<sup>45</sup> получали двойные отражения (222) для германия не только на  $\text{CuK}_\alpha$ -, но и на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении, а также для алмаза на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении.

Лэнг<sup>26</sup> для наблюдения двойных отражений в алмазе использовал микрофокусную рентгеновскую трубку (с эффективными размерами фокуса  $30 \times 3 \text{ мк}^2$ ) и фотографическую регистрацию отражений. Практически точечный источник излучения позволил изучить связь между двойными отражениями и другими дифракционными эффектами — просветлениями и экстинкционными линиями в прямом пучке. Используя  $\text{AgK}_\alpha$ -излучение, Лэнг, как уже отмечалось выше, наблюдал довольно интенсивные двойные отражения (111)—(111).

В упоминавшейся выше работе<sup>20</sup>, экспериментальная часть которой выполнена по схеме Реннингера<sup>8</sup> на установке с ионизационной регистрацией излучения, при полном повороте кристалла германия вокруг оси [222] авторам удалось наблюдать 204 пика интенсивности, обусловленных

двойными отражениями  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Некоторые из этих пиков соответствовали двойным (по терминологии авторов, одновременным) отражениям «второго порядка», когда на сфере отражения находятся одновременно три узла обратной решетки.

Легко понять, что для кристаллов с простой решеткой Бравэ в направлениях, соответствующих запрещенным отражениям, двойные отражения происходить не могут. Рассмотрим, например, гранецентрированную кубическую решетку. Для этой решетки запрещенными являются все отражения, которым соответствуют индексы  $h_1k_1l_1$ , смешанные по четности. Для

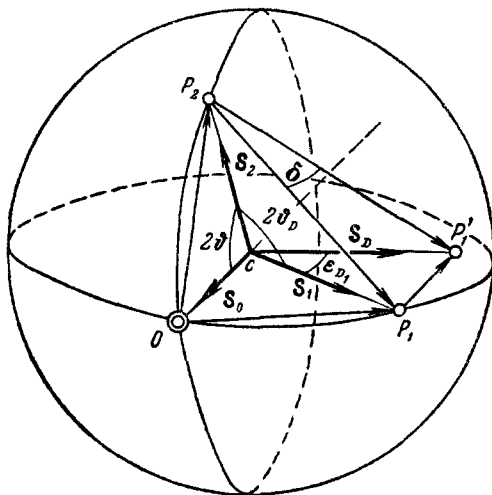


Рис. 4. Двойное отражение в деформированном монокристалле.

того чтобы в направлении, соответствующем запрещенному отражению, произошло двойное отражение, необходимо, чтобы существовали такие разрешенные отражения  $(h_2k_2l_2)$  и  $(h_Dk_Dl_D)$ , чтобы выполнялись условия (2,5), т. е. индексы  $h_2k_2l_2$  и соответственно  $h_Dk_Dl_D$  должны быть одинаковыми по четности. Следовательно, индексы  $h_1k_1l_1$  будут также одинаковыми по четности (см. соотношения (2,5)), т. е. двойное отражение может произойти только в направлении разрешенного отражения.

Для таких кристаллов направление двойного отражения может отличаться от направления однократного отражения только в том случае, если первое и второе отражения происходят в различных,

слегка разориентированных когерентных областях (блоках мозаики) кристалла<sup>46, 47</sup>. Такие области могут возникнуть, например, при деформации.

Пусть  $O$  (рис. 4) — начальный узел обратной решетки такого кристалла, а  $P_1$  и  $P_2$  — узлы на сфере отражения, соответствующие плоскостям  $(h_1k_1l_1)$  и  $(h_2k_2l_2)$  в одной из когерентных областей,  $S_0$  — направление первичного пучка,  $S_1$  и  $S_2$  — направления двух однократно отраженных в этой области лучей. Тогда

$$\frac{S_2 - S_0}{\lambda} = \overrightarrow{OP_2}. \quad (2,6)$$

Пусть  $P'_1$  — узел обратной решетки, соответствующий отражению  $h_Dk_Dl_D$  в другой области кристалла, ориентировка которой слегка отличается от ориентировки первой. Тогда луч, отраженный в первой области в направлении  $S_2$ , вторично отразится во второй области в направлении  $S_D$ , причем

$$\frac{S_D - S_2}{\lambda} = \overrightarrow{P_2P'_1}. \quad (2,7)$$

Из (2,6) и (2,7) следует, что

$$\frac{S_D - S_0}{\lambda} = \overrightarrow{OP_2} + \overrightarrow{P_2P'_1}$$

или, так как  $\overrightarrow{P_2P'_1} = \overrightarrow{P_2P_1} + \overrightarrow{P_1P'_1}$ ,

$$\frac{S_D - S_0}{\lambda} = \overrightarrow{OP_2} + \overrightarrow{P_2P_1} + \overrightarrow{P_1P'_1}.$$



Но

$$\overrightarrow{OP_2} - \overrightarrow{P_2P_1} = \overrightarrow{OP_1} = \frac{S_1 - S_0}{\lambda},$$

следовательно,

$$\frac{S_D - S_1}{\lambda} = \overrightarrow{P_1P'_1},$$

что следует и непосредственно из чертежа.

Пусть  $\delta$  — угол между векторами  $\overrightarrow{P_2P_1}$  и  $\overrightarrow{P_2P'_1}$ , т. е. угол между нормальными к отражающим плоскостям ( $h_D k_D l_D$ ) в первой и второй областях кристалла. Тогда для малых  $\delta$  вектор  $\overrightarrow{P_1P'_1}$  будет приблизительно перпендикулярен к вектору  $\overrightarrow{P_2P_1}$ , а его длина равна

$$P_1P'_1 = \frac{2 \sin \vartheta_D}{\lambda} \delta, \quad (2,8)$$

где  $\vartheta_D$  — угол Вульфа — Брэгга для вторичного отражения ( $h_D k_D l_D$ ).

Если  $\varepsilon_{D1}$  — угол между направлениями  $S_D$  и  $S_1$ , то из треугольника  $P_1CP'_1$  получаем (учитывая, что угол  $\varepsilon_{D1}$  мал)

$$P_1P'_1 = \frac{1}{\lambda} \varepsilon_{D1}. \quad (2,9)$$

Сравнивая (2,8) и (2,9), получаем следующее соотношение между углом  $\varepsilon_{D1}$ , определяющим отклонение направления  $S_D$  дважды отраженного луча от направления  $S_1$  однократного отражения, и углом  $\delta$ , характеризующим разориентировку когерентных областей в монокристалле:

$$\varepsilon_{D1} = 2\delta \sin \vartheta_D. \quad (2,10)$$

В частном случае, когда  $\overrightarrow{P_2P_1} = -\overrightarrow{OP_2}$  и  $S_1$  совпадает с  $S_0$ ,

$$\frac{S_D - S_0}{\lambda} = \overrightarrow{P_1P'_1},$$

а угол между направлением дважды отраженного луча и направлением первичного пучка равен

$$[\varepsilon_{D0} = 2\delta \sin \vartheta, \quad (2,11)$$

где  $\vartheta$  — угол Вульфа — Брэгга, равный в этом случае  $\vartheta_D$ . Получая из экспериментальных данных значения  $\varepsilon_{D1}$  или  $\varepsilon_{D0}$ , можно оценить угол разориентировки  $\delta$ . Это было сделано, например, в работе <sup>48</sup> для деформированного монокристалла меди, где двойное отражение ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) — ( $\bar{1}\bar{1}3$ ) наблюдалось на угловом расстоянии  $\varepsilon_{D1} = 2,4^\circ$  от обычного отражения (004), и в работах <sup>46, 47</sup> для деформированного монокристалла алюминия. В последних работах максимальный угол разориентировки когерентных областей оказался равным  $\delta_{\max} \simeq 5,6^\circ$ ; он был вычислен по экспериментально определенному значению  $\varepsilon_{D0} \simeq 4^\circ$  для двойного отражения ( $111$ ) — ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения.

Дважды отраженный луч, направление которого определяется равенством (2,11), распространяется в направлении, близком к направлению первичного пучка, так как обычно угол  $\delta$  мал (порядка нескольких градусов), т. е. в области малых углов рассеяния. Этот вид двойных отражений представляет наибольший интерес, и поэтому мы рассмотрим его подробнее. На рис. 5 изображены схемы двойных отражений, происходящих в моно-

кристаллах, структура которых имеет различную степень совершенства <sup>49</sup>. Плоскость рисунка во всех случаях проходит через первичный и однократно отраженный пучки.

Рис. 5, а соответствует недеформированному монокристаллу. Если кристалл ориентирован по отношению к первичному пучку так, что возникает луч, отраженный от некоторого семейства плоскостей, то этот луч отражается второй раз от того же семейства плоскостей (только с другой стороны), и возникает пучок дважды отраженных лучей, параллельных первичному пучку. В этом случае дважды отраженные лучи в плоскости

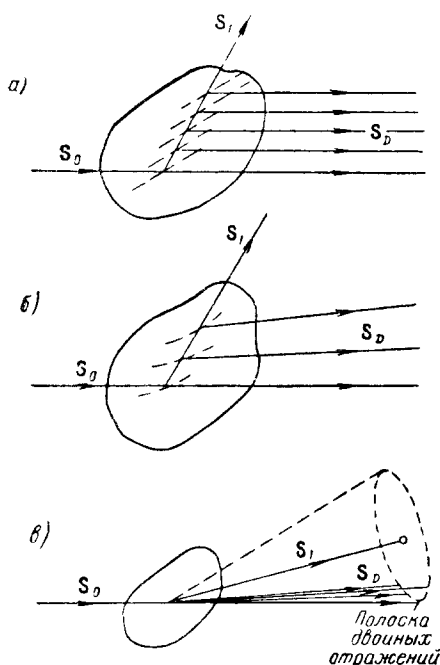


Рис. 5. Двойные отражения в области малых углов рассеяния:

а) в совершенном монокристалле, б) в деформированном монокристалле с искаженной решеткой; в) в монокристалле с мозаичной структурой <sup>49</sup>.

наблюдения, перпендикулярной к первичному пучку, дадут полосу, вытянутую от первичного пятна по направлению к вульф-брегговскому рефлексу, соответствующему однократному отражению. Протяженность полосы, очевидно, не может быть больше размеров монокристалла и не зависит от расстояния между кристаллом и плоскостью наблюдения.

Рис. 5, б соответствует такому же монокристаллу, но деформированному так, что в решетке происходит искривление плоскостей и наблюдаются вариации межплоскостных расстояний. В этом случае дважды отраженные лучи не будут параллельными первичному пучку и рассеяние будет менее интенсивным, чем в случае а), из-за эффекта углового расширения отражений. В случае б) протяженность полосы двойных отражений около первичного пятна зависит от расстояния между кристаллом и плоскостью наблюдения. В работе <sup>50</sup> этот вид двойных отражений назван «однодоменным» (single-domain) процессом.

Когда монокристалл состоит из многих слегка разориентированных блоков, рентгенов луч, отраженный от некоторой системы плоскостей

в одном блоке, может повторно отразиться от такой же системы плоскостей в других блоках (рис. 5, в). Вторично отраженные лучи будут располагаться вдоль образующих дебаевского конуса, осью которого является первично отраженный луч и который проходит через первичный пучок, прошедший сквозь кристалл. В пересечении с плоскостью наблюдения этот конус образует дебаевское кольцо, проходящее через след первичного пучка. Если область разориентировок блоков мала, получается только часть кольца в виде полосы в области малых углов рассеяния. Легко видеть, что эта полоска в плоскости наблюдения вытянута в направлении, перпендикулярном к линии, соединяющей след первичного пучка с брегговским пятном. В работе <sup>50</sup> этот вид двойных отражений назван «двухдоменным» (two-domain) процессом.

Двойные отражения вида, изображенного на рис. 5, а, наблюдались в работах <sup>51, 52</sup> для больших кристаллов алмаза и монокристаллических пластинок кальцита.

Тщательное изучение таких отражений провели Гинье и Гийон<sup>53</sup> на монокристаллах фтористого лития, алмаза, сплаве Al — Cu и на органических монокристаллах — пентаэритритол и стильбене. Авторы теоретически рассмотрели случай прохождения монохроматического пучка параллельных лучей через монокристаллическую пластинку толщиной  $h$  (рис. 6, а). Первичный пучок попадает в точку  $A_1$  под углом Вульфа — Брэгга  $\vartheta$  для плоскостей, не параллельных поверхности пластинки.  $A_1A_2$  — путь первичного пучка в кристалле,  $A_1B$  — путь луча, отраженного

в точке  $A_1$ ,  $\beta$  — угол между нормалью к поверхности и отраженным лучом. Так как первое отражение может возникнуть в любой точке  $M$  на отрезке  $A_1A_2$ , а второе — в любой точке  $N$  на пути отраженного луча в кристалле,

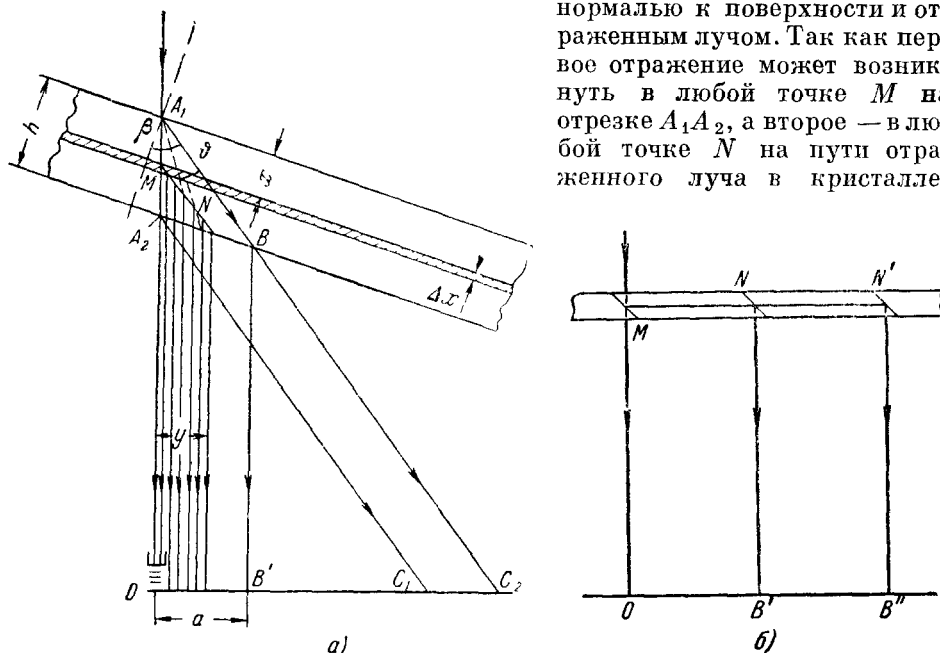


Рис. 6. а) Двойные отражения  $(hkl) - (\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  в совершенном монокристалле; б) оптимальный случай для получения длинной полосы двойных отражений<sup>53</sup>.

в плоскости наблюдения следует ожидать появления непрерывной полосы  $OB'$  — следа дважды отраженных лучей; эта полоска вытянута от следа первичного пучка  $O$  по направлению к рефлексу  $C_1C_2$ , соответствующему лучам, однократно отраженным под углом  $\vartheta$ . Если пренебречь поглощением лучей в кристалле, то длина полосы будет равна

$$a = \frac{h}{\cos \beta} \sin 2\vartheta = l_2 \sin 2\vartheta, \quad (2,12)$$

где  $l_2 = A_1B$ . Для сильно поглощающих кристаллов длина полосы должна быть тем меньше, чем больше коэффициент поглощения. Из (2,12) следует, что полосы будут тем длиннее, чем ближе угол  $\vartheta$  к  $45^\circ$ . Наиболее длинные полосы для данного вещества и данного излучения будут получаться тогда, когда отражающие плоскости в тонкой монокристаллической пластинке расположены под углом  $45^\circ$  к поверхности пластинки и угол Вульфа — Брэгга равен также  $45^\circ$  (рис. 6, б).

В наиболее благоприятных случаях длина пути  $l_2$  может быть порядка 1—10 мм. В таких случаях полосу двойных отражений нетрудно получить за пределами ловушки первичного пучка. В работе<sup>53</sup> получались полосы длиной до 5 мм (для алмаза, фтористого лития, пентаэритритола

на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении). В соответствии с предсказаниями теории их длина не изменялась при вариациях расстояния от образца до плоскости наблюдения.

Двойные отражения в области малых углов рассеяния от мозаичных кристаллов (рис. 5, в) изучались в ряде работ <sup>16, 46, 47, 49, 54-57</sup>. Геометрия таких отражений наиболее полно изложена в работах Эткинсона <sup>54, 57</sup> для деформированных монокристаллов, которые содержат достаточно большое число разориентированных блоков. Автор предполагает, что расширением отражений вследствие дисперсности блоков при теоретическом рассмотрении вопроса можно пренебречь. В этом случае детали геометрии могут быть рассчитаны, если известно распределение когерентных

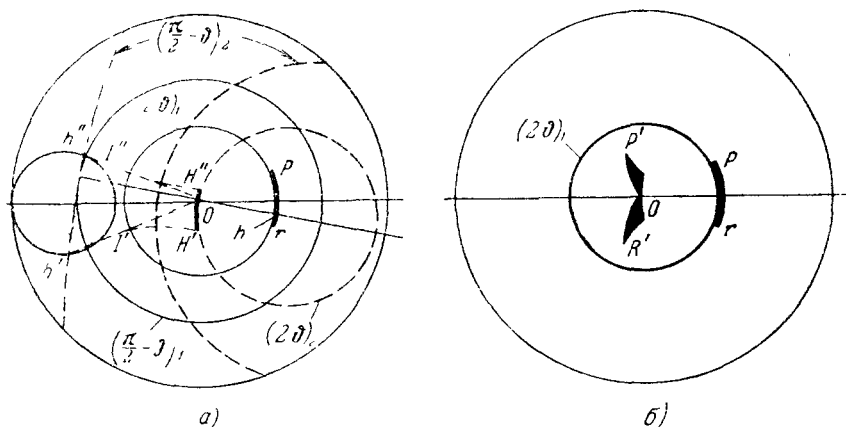


Рис. 7. Стереографические проекции:

а) двойных отражений  $H'OH''$ , возникающих при вторичном отражении первично отраженного луча  $h$ ; б) всех вторичных отражений первично отраженных лучей  $pr$  <sup>57</sup>.

областей по ориентировкам. Расчет проведен с помощью стереографической проекции отражений на плоскость, перпендикулярную к первичному пучку  $O$  (рис. 7). Предполагается, что проекции нормалей к некоторой системе отражающих плоскостей располагаются равномерно внутри круга, покрытого точками на рис. 7, а. Пучок первично отраженных лучей изображен линией  $pr$ . Каждый луч из этого пучка может еще раз отразиться в других областях кристалла. Например, луч  $h$  при вторичном отражении образует полоску вторично отраженных лучей  $H'H''$ . Эта полоска получается следующим образом. Для возникновения отражений нормали должны располагаться на окружностях, отмеченных  $\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$ . При этом отраженные лучи будут расположены на окружностях  $2\theta$ . Цифры 1 и 2 на рисунке соответственно относятся к первичному и вторичному отражениям. Для построения проекции лучей, возникающих при втором отражении луча  $h$  от областей, которым соответствуют нормали на линии  $h'h''$ , плоскость проекции должна быть повернута так, чтобы луч  $h$  был перпендикулярен к этой плоскости. В новой плоскости проекции дважды отраженные лучи находятся так же, как находились однократно отраженные лучи по отношению к первичному пучку; это будет полоска  $J'J''$ . Поворот новой плоскости проекции к исходной дает искомую полоску двойных отражений  $H'H''$ . Указанные повороты выполняются с помощью сетки Вульфа, экватор которой располагается вдоль линии  $Oh$ .

Для получения проекции всех двойных отражений необходимо суммировать эффекты, создаваемые каждым первично отраженным лучом

из пучка  $pg$ . При этом получается картина, изображенная на рис. 7. б. Очевидно, если имеет место эффект преимущественной ориентировки блоков, в полоске  $R'OP'$  должны наблюдаться разрывы или пики интенсивности<sup>49</sup>.

Если область разориентировки блоков имеет величину порядка  $1^\circ$ , что соответствует деформированным на несколько процентов монокристаллам многих металлов<sup>58</sup>, то следует ожидать, что полоски  $R'OP'$  будут простирались до углов рассеяния порядка нескольких градусов. На практике эффекты, связанные с малой величиной и деформацией блоков, вызывают расширение дважды отраженных пучков лучей. Вследствие этого картина рассеяния, обусловленная двойными отражениями, в области очень малых углов рассеяния ( $\leq 1^\circ$ ) оказывается нечеткой и отличить эти отражения от других эффектов малоуглового рассеяния по характерным полоскам, подобным изображенным на рис. 7, б, становится довольно трудно. Однако часто указанные измельчения и деформации блоков сопровождаются большой их разориентировкой (например, для деформированного никеля первые эффекты при  $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$  вызывают расширение отражений приблизительно на  $1^\circ$ , тогда как разориентация достигает  $\sim 10^\circ$ <sup>58</sup>). Поэтому при не слишком малых углах рассеяния ( $\geq 1^\circ$ ) основные особенности картины двойных отражений (рис. 7, б) должны сохраниться. Если же искажения структуры не связаны с большой разориентировкой блоков (такие искажения могут возникнуть, например, при закалке или облучении), то даже при наличии двойных отражений кристаллы могут не дать характерной для этих отражений «малоугловой» полоски<sup>57</sup>.

Заканчивая на этом обсуждение геометрии двойных отражений в монокристаллах, приведем некоторые выводы, относящиеся к условиям их возникновения и экспериментального наблюдения.

1. Двойные отражения в монокристаллах могут происходить только при условии, если кристалл находится в отражающем положении, т. е. возникает по крайней мере одно первичное отражение.

2. Если кристалл совершенный, так что нет никакого различия в ориентировках отдельных участков его объема, то для кристаллов с решеткой, отличающейся от простой решетки Бравэ, двойные отражения могут наблюдаться в направлениях запрещенных отражений. Для кристалла с простой решеткой Бравэ направления дважды отраженных лучей всегда совпадают с направлением одного из разрешенных отражений.

3. Для несовершенных (например, деформированных) кристаллов двойные отражения происходят в направлениях, близких к направлению одного из первичных отражений. При этом кристалл должен находиться в таком положении, чтобы, кроме выполнения условия для одного первичного отражения, отмеченного в п. 1, точно или с некоторым приближением выполнялось бы такое же условие для другого отражения. В этом случае дважды отраженные лучи располагаются на поверхности кругового конуса (с вершиной в образце), имеющего осью первый отраженный луч и проходящего через второй луч.

4. Для возникновения двойных отражений в области малых углов рассеяния достаточно, чтобы по крайней мере одна система плоскостей кристалла находилась в отражающем положении. В плоскости наблюдения, перпендикулярной к первичному пучку, эти отражения образуют характерную полоску, которая для совершенных кристаллов вытянута в направлении линии, соединяющей след первичного пучка и рефлекс, соответствующий обычному отражению, а для несовершенных, мозаичных кристаллов — вытянута в направлении, перпендикулярном к этой линии.

## б) Двойные отражения в поликристаллах

Для поликристаллов различают внутренние, или внутризеренные, и внешние, или межзеренные, двойные отражения<sup>46, 59, 60</sup>. Двойные отражения называют внутренними, если первое и второе отражения происходят

в пределах одного и того же зерна, и внешними, если первое отражение происходит в одном зерне, а второе — в другом. Условия возникновения и геометрия внутренних отражений в случае поликристаллов остаются такими же, как и для монокристаллов<sup>46</sup>. Характер внешних отражений определяется распределением нормалей к отражающим плоскостям по ориентировкам.

Рассмотрим сначала геометрию внешних двойных отражений в поликристаллических образцах, когда ориентировка зерен совершенно неупорядочена, а их число достаточно велико<sup>54</sup>. Если монохроматический пучок рентгеновых лучей, идущий в направлении  $S_0$ , попадает на образец (рис. 8, а), то возникающие при этом пучки первично отраженных лучей  $S_1$  располагаются по образующим дебаевских конусов, осью которых является прямой пучок. На рисунке изображен один из таких конусов, соответствующий отражениям  $(h_1 k_1 l_1)$ . Каждый из первично отраженных лу-

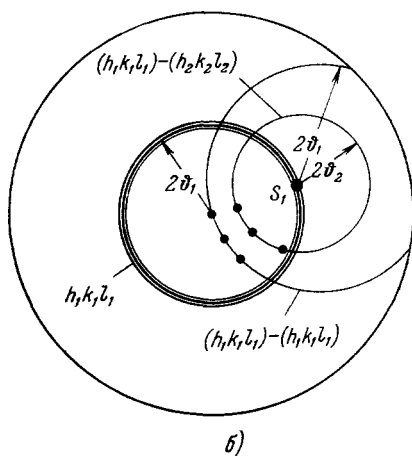
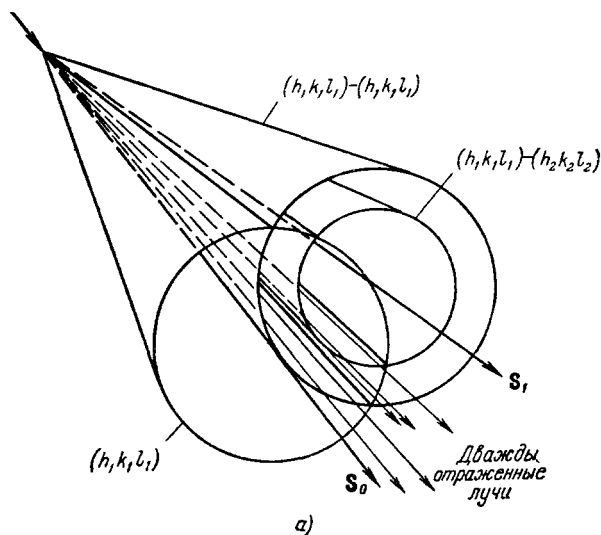


Рис. 8. Двойные отражения в поликристаллах.  
а) Схема; б) стереографическая проекция.

чей, проходя через образец, может отразиться второй раз в других зернах. Вторично отраженные лучи располагаются также на дебаевских конусах, осью которых является уже не прямой пучок, а соответствующий пучок первично отраженных лучей. На рисунке изображены два конуса таких дважды отраженных лучей; один из них соответствует отражениям пучка  $S_1$  от тех же плоскостей  $(h_1 k_1 l_1)$ , от которых произошли первые отражения (этот конус проходит через прямой пучок), а второй — отражениям от других плоскостей  $(h_2 k_2 l_2)$ . Стрелками показаны отдельные лучи, соответствующие двойным отражениям  $(h_1 k_1 l_1) - (h_1 k_1 l_1)$  и  $(h_1 k_1 l_1) - (h_2 k_2 l_2)$ . На стереографической проекции картины отражений (рис. 8, б)

те же дважды отраженные лучи, а также прямой и первично отраженный пучки показаны точками. Плоскость проекции перпендикулярна к прямому пучку. Поэтому прямой пучок изображается точкой в центре круга проекции, а дебаевский конус, соответствующий первичным отражениям, — окружностью с центром в этой точке.

При прохождении прямого пучка сквозь образец возникают несколько дебаевских конусов, вдоль образующих которых располагаются пучки первично отраженных лучей, причем каждый из этих пучков при вторичном отражении дает систему конусов дважды отраженных лучей. Поэтому, вообще говоря, дважды отраженные лучи могут быть направлены под произвольными углами к прямому пучку, т. е. для них углы рассеяния могут изменяться от 0 до  $180^\circ$ . Действительно, область углов рассеяния, в которую попадают двойные отражения вида  $(h_1k_1l_1) - (h_1k_1l_1)$ , охватывает углы от  $0^\circ$  до  $4\theta_1$  (см. рис. 8, б), а для отражений вида  $(h_1k_1l_1) - (h_2k_2l_2)$  — от  $2|\theta_1 - \theta_2|$  до  $2|\theta_1 + \theta_2|$ , где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы Вульфа — Брэгга, соответствующие отражениям  $(h_1k_1l_1)$  и  $(h_2k_2l_2)$ . Следовательно, только за счет отражений, которым соответствуют углы  $\theta$  больше  $45^\circ$ , перекрывается область всех возможных углов рассеяния. Этим двойные отражения отличаются от однократных отражений, для которых углы рассеяния при тех же условиях определяются дискретными значениями. Правда, интенсивность двойных отражений, обсуждению которой посвящается следующий раздел, обычно значительно меньше интенсивности однократных отражений. Поэтому часто двойные отражения трудно или даже невозможно обнаружить ни фотографическим, ни ионизационным методами на фоне первичных отражений и диффузном фоне рентгенограммы, природа которого объясняется другими эффектами. Но при некоторых условиях эти отражения наблюдаются вполне отчетливо. Это относится прежде всего к двойным отражениям, происходящим в области малых углов рассеяния. Легко понять, что «плотность» двойных отражений или, другими словами, вероятность их возникновения максимальна в этой области и для достаточно малых углов обратно пропорциональна углу рассеяния<sup>61</sup>. Этот чисто геометрический эффект обусловлен тем, что все конусы двойных отражений вида  $(h_1k_1l_1) - (h_1k_1l_1)$  проходят через первичный пучок.

Наблюдение в работах<sup>10-12</sup> двойных отражений под произвольными углами рассеяния явилось ключом к правильному объяснению механизма рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами холоднодеформированными металлами. В этих работах при изучении рассеяния отожженными фольгами металлов (Cu, Ni, Al) на рентгенограммах иногда обнаруживались отдельные рефлексы при различных углах рассеяния, чаще всего от  $30'$  до  $4-5^\circ$ . Для деформированных металлов такие рефлексы никогда не наблюдались. Возникновение рефлексов и их положения на рентгенограмме определялись ориентировкой образца, при изменении которой на несколько градусов рефлексы то появлялись, то исчезали. Никаких закономерностей в их положении или относительной интенсивности не было обнаружено. Диафрагмирование первичного пучка показало, что в образовании этих рефлексов участвовала лишь незначительная доля облучаемого объема фольги. Угловая ширина рефлексов обычно составляла 10—15% от величины угла рассеяния, под которым появлялся рефлекс. Было проверено, не перемешаны ли в этих рефлексах  $K_\alpha$ - и  $K_\beta$ -излучения (трубка имела Fe-анод). Проверка проводилась путем измерения коэффициента поглощения известного материала. Оказалось, что в большинстве случаев этот коэффициент соответствует довольно чистому  $K_\alpha$ -излучению, а иногда — почти чистому  $K_\beta$ -излучению. Попытки, предпринятые для объяснения, хотя бы качественного, перечисленных особенностей

изолированных пиков какими-либо процессами однократного рассеяния. оказались несостоятельными. Тогда для поликристаллических фольг был предложен механизм двойных отражений, который позволил дать убедительное объяснение всем наблюдавшимся эффектам. Рефлексы в области малых углов рассеяния возникают тогда, когда два сравнительно крупных зерна случайно оказываются благоприятно ориентированными относительно друг друга и относительно прямого пучка, так что луч, отраженный в одном зерне, отражается второй раз в другом зерне и дает рефлекс, наблюдаемый на рентгенограмме. Статистическая оценка числа рефлексов, учитывающая размеры и расходимость первичного пучка, а также величину зерна <sup>61</sup>, оказалась в хорошем соответствии с экспериментом. Отсутствие таких рефлексов от деформированных металлов объяснено искажением и значительным уменьшением размеров когерентных областей при деформации. Вследствие этого интенсивность отдельного отражения оказывается слишком малой для наблюдений. Общее же число двойных отражений при деформации увеличивается, и это приводит к возрастанию интенсивности диффузного рассеяния, особенно в малоугловой области.

Эти, а также некоторые другие выводы работ <sup>10-14</sup>, связанные с изучением температурной зависимости интенсивности и поляризации рассеянного излучения, давали новую интерпретацию результатам проведенных ранее исследований (например, <sup>9, 62-70</sup>) малоуглового рассеяния деформированными металлами. Обычно рассеяние металлами объяснялось, исходя из представления о субмикроскопических неоднородностях в распределении электронной плотности. Такими неоднородностями могут быть поверхностные дефекты <sup>71-74</sup>, области, окружающие дислокации <sup>75-83</sup>, субмикроскопические поры и трещины. Наличие столь многих причин затрудняет интерпретацию экспериментальных данных. Иногда это приводило к тому, что некоторые авторы вообще воздерживались от интерпретации <sup>84</sup>. Блэн <sup>63, 64</sup> для объяснения результатов своих экспериментов, выполненных для алюминия, никеля, меди и цинка, пользовался представлением о субмикроскопических порах и трещинах, возникающих в процессе деформации. Методами, изложенными в <sup>85</sup>, автор определял форму и средние размеры этих пор. Однако полученные при этом результаты оказались сомнительными <sup>86</sup> в связи с представлением о двойных отражениях.

Кроме отмеченного выше возрастания интенсивности двойных отражений с уменьшением угла рассеяния, другим, также геометрическим, эффектом является возможность резкого изменения интенсивности при значениях угла рассеяния  $\epsilon = 2|\vartheta_1 - \vartheta_2|$  (\*). Происхождение этого эффекта можно понять из рис. 9. Здесь изображена стереографическая проекция нескольких конусов дважды отраженных лучей  $(h_1 k_1 l_1) - (h_2 k_2 l_2)$  и  $(h_2 k_2 l_2) - (h_1 k_1 l_1)$ . Все эти конусы имеют общий огибающий конус с углом полуоткрытия при вершине  $2|\vartheta_1 - \vartheta_2|$ . На этом конусе «плотность» двойных отражений наибольшая. Поэтому на рентгенограмме должно возникнуть интенсивное кольцо с четким внутренним краем, которому соответствует угол рассеяния  $\epsilon = 2|\vartheta_1 - \vartheta_2|$ . Изменение интенсивности двойных отражений в области малых углов возможно также при углах рассеяния  $\epsilon = 2(\pi - 2\vartheta)$ , если имеется угол Вульфа — Брэгга  $\vartheta$ , близкий к  $\frac{\pi}{2}$ . Например, для меди и алюминия на  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в области малых углов рассеяния первое кольцо для двойных отражений (222) —

\*) Изменения интенсивности должны происходить и при углах рассеяния  $\epsilon = 2(\vartheta_1 + \vartheta_2)$ . Однако в этом случае интенсивность двойных отражений обычно слишком мала для экспериментальных наблюдений.



(311) должно наблюдаться при углах рассеяния  $5^\circ$  и, соответственно,  $3,5^\circ$ <sup>57</sup>. Такие кольца наблюдались на рентгенограммах отожженных порошков меди<sup>46, 47</sup>. На рис. 11 (см. ниже) показаны наиболее существенные теоретически рассчитанные пики интенсивности двойных отражений при больших углах рассеяния. Их происхождение связано с отмеченным выше геометрическим эффектом.

Рассмотрим геометрию внешних двойных отражений для образцов, обладающих текстурой. В этом случае распределение двойных отражений

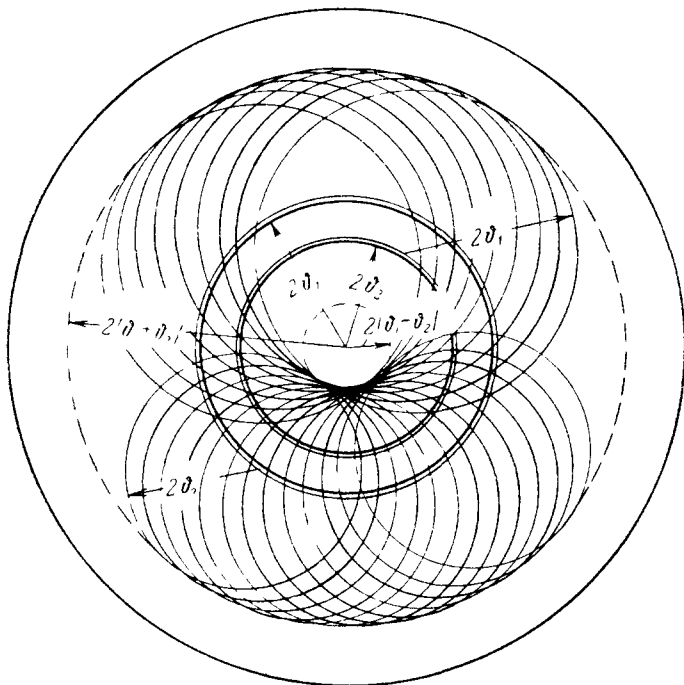


Рис. 9. Двойные отражения  $(h_1k_1l_1) \rightarrow (h_2k_2l_2)$  и  $(h_2k_2l_2) \rightarrow (h_1k_1l_1)$  в поликристаллах (стереографическая проекция).

относительно первичного пучка не обладает круговой симметрией и зависит от распределения нормалей к отражающим плоскостям зерен. Другими словами, картина двойных отражений должна определяться соответствующей полюсной фигурой<sup>57</sup>.

В качестве примера на рис. 10 показано происхождение двойных отражений  $(200) \rightarrow (111)$  для медной фольги с текстурой прокатки<sup>46, 47, 56</sup>. В правой части рисунка заштрихована площадь, которая определяет положение нормалей к плоскостям  $(111)$ , соответствующее их наиболее высокой плотности. Концы нормалей выходят на переднюю часть сферы проекции. Слева такой же штриховкой показан участок наиболее плотного распределения нормалей к плоскостям  $(200)$ , концы которых выходят на заднюю полусферу. Первичный пучок  $P_1$ , идущий к наблюдателю перпендикулярно к поверхности фольги и к плоскости проекции, отражается плоскостями  $(200)$ , нормали к которым расположены в точке  $N_1$  с обратной стороны плоскости проекции, и дает отраженный луч в точке  $R_1$  на передней стороне плоскости проекции. Этот луч снова отражается от плоскостей  $(111)$ , нормали к которым расположены на линии  $N_2$ . При

этом возникают дважды отраженные лучи в направлениях, лежащих на линии  $R_2$ . Так как в действительности первичные отражения должны изображаться не точкой  $R_1$ , а линией, проходящей через эту точку, вместо линии  $R_2$  получается полоска двойных отражений, границы которой показаны точками около линии  $R_2$ . Вследствие симметрии полюсной фигуры должны возникнуть четыре такие полоски, симметрично расположенные относительно точки  $P_1$ ; расположение трех других полосок отмечено пунктирными линиями.

При изменении направления первичного пучка схема двойных отражений должна измениться; этот случай рассмотрен в работе <sup>47</sup>. Эксперимент полностью подтвердил наличие такого рода полосок двойных отражений для сильно текстурированных образцов <sup>46, 47, 56</sup>.

В заключение выделим основные особенности, относящиеся к геометрии двойных отражений в поликристаллах:

1. Условия возникновения внутренних двойных отражений подобны отмеченным ранее для монокристаллов.

2. Внешние двойные отражения в образцах с беспорядочно ориентированными зернами создают на рентгенограммах картину, обладающую круговой симметрией относительно первичного пучка, и могут возникать под произвольными углами рассеяния.

3. Вследствие чисто геометрических эффектов интенсивность двойных отражений максимальна около первичного пучка и изменяется обратно пропорционально углу рассеяния. При некоторых углах рассеяния, величина которых зависит от значений углов Вульфа — Брэгга для однократных отражений, интенсивность двойных отражений изменяется скачком.

4. Картина, обусловленная внешними отражениями в образцах, обладающих текстурой, не имеет круговой симметрии относительно первичного пучка и может быть рассчитана, если текстура известна.

### 3. ИНТЕНСИВНОСТЬ ДВОЙНЫХ ОТРАЖЕНИЙ

Теоретические расчеты интенсивности двойных отражений проведены в работах <sup>8, 46, 47, 53, 59, 87-90</sup>, причем в некоторых из них <sup>8, 46, 47</sup> сделаны только полуколичественные оценки, определяющие порядок величины ожидаемой интенсивности. Не останавливаясь на деталях расчетов, приведем наиболее интересные результаты и сравним их с данными экспериментальных измерений.

Прежде всего отметим, что для идеальных кристаллов разработана динамическая теория, которая учитывает многократные отражения при вычислениях интенсивностей дифрагированного излучения. Выводов этой теории мы не рассматриваем, так как они изложены в ряде монографий (например, <sup>1, 91, 92</sup>). Эксперимент подтверждает предсказания динамической теории лишь как исключение <sup>91</sup>, так как очень редко встречаются

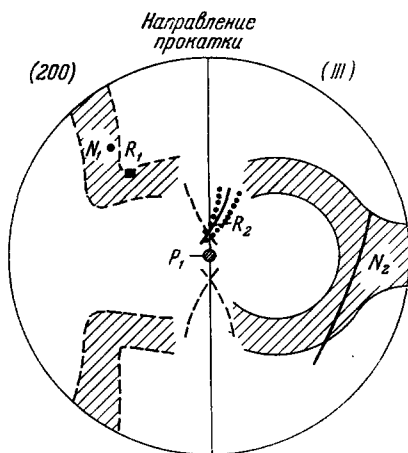


Рис. 10. Стереографическая проекция двойных отражений (200)–(111) в поликристаллической меди, обладающей текстурой прокатки ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение <sup>46</sup>).

кристаллы, близкие по структуре к идеальным. Как правило, опытные результаты оказываются близкими к выводам кинематической теории.

Исходя из представлений кинематической теории, Гинье и Гийон<sup>53</sup> рассчитали интенсивность двойных отражений в монокристаллической пластинке с пренебрежимо малой разориентировкой блоков. Расчет проведен для кристалла, структура которого схематически может быть представлена серией параллельных и слегка неравномерно расположенных тонких слоев, так что интерференция между волнами, отраженными различными слоями, отсутствует. Авторы считали, что падающий на кристалл пучок имеет значительную сходимость и равномерно распределенную по всему сечению интенсивность и что всеми отражениями волн в кристалле, происходящими после второго отражения, можно пренебречь. При указанных допущениях интегральная интенсивность лучей, отраженных первый раз от слоя толщиной  $\Delta x$  (рис. 6, а), равна

$$E_1 = E_0 Q_1 \Delta x,$$

где  $E_0$  — интегральная интенсивность падающего пучка,  $Q_1$  — отражательная способность слоя по отношению к падающему пучку.

Интегральная интенсивность дважды отраженного пучка равна

$$E_2 = E_1 Q_2 \Delta x = E_0 Q_1 Q_2 (h - x) \Delta x,$$

где  $Q_2$  — отражательная способность слоя по отношению к первично отраженному пучку,  $x$  — расстояние от поверхности кристалла до первично отражающего слоя,  $h$  — толщина кристалла; множитель  $(h - x)$  учитывает участие во вторичном отражении всех слоев, расположенных ниже того, в котором произошло первое отражение. Если интенсивность  $E_2$  в плоскости наблюдения на фотопленке равномерно распределяется по полоске длиной  $y$ , то интенсивность двойного отражения от отдельного слоя, определяемая потоком энергии, приходящимся на единицу длины пленки, равна

$$\Delta I = E_0 Q_1 Q_2 \frac{h-x}{y} \Delta x = E_0 Q_1 Q_2 \frac{h}{a} \Delta x,$$

где  $a$  — протяженность полоски двойных отражений в плоскости наблюдения, определяемая формулой (2,12). Так как в точку пленки с абсциссой  $y$  попадают после второго отражения лучи, которые в первый раз были отражены во всех слоях, находящихся на расстояниях от 0 до  $x$  от поверхности кристалла, для общей интенсивности с учетом поглощения получается выражение

$$I = E_0 Q_1 Q_2 \frac{h^2}{a^2} (a - y) \exp \left\{ -\mu \left[ l_1 + (l_2 - l_1) \frac{y}{a} \right] \right\}, \quad (3,1)$$

где  $l_1 = A_1 A_2$ ,  $l_2 = A_1 B$ .

Для окончательного решения задачи необходимо знать отражательные способности  $Q_1$  и  $Q_2$ . В работе<sup>53</sup> приведен расчет этих величин и показано, что для примененной авторами геометрии съемки  $Q_2$  больше, чем  $Q_1$ . Это объясняется различием в структуре пучка, идущего от изогнутого кристалл-монокроматора, и пучка, получающегося при первом отражении в кристалле: угловая ширина первого отражения значительно меньше угловой апертуры прямого пучка. Поэтому интенсивность двойных отражений для достаточно совершенных кристаллов может быть сравнимой с интенсивностью первичных отражений. Для кристаллов с явно выраженной мозаичной структурой интенсивность двойных отражений должна быть слабой.

Соответствие теории с экспериментом качественно оказалось хорошим. Распределение интенсивности вдоль полосы двойных отражений для кристалла фтористого лития совпало с ходом функции (3,1). Для алмаза и фтористого лития интенсивность двойных отражений оказалась величиной такого же порядка, что и интенсивность первичных отражений. Однако количественного совпадения теории с экспериментом не получилось. Вычисленная интенсивность оказалась приблизительно в 10 раз больше наблюдаемой, по-видимому, из-за первичной экстинкции, не учтенной в расчетах, а также из-за ошибок в оценке интенсивности прямого пучка. Кроме того, на экспериментальной кривой распределения интенсивности наблюдались значительные флуктуации из-за локальных неоднородностей в структуре кристаллов; учесть эти неоднородности при расчетах оказалось невозможным.

Условия, для которых проведен расчет интенсивности в <sup>53</sup>, редко осуществляются в реальных экспериментах, поэтому данная работа представляет не столько практический интерес, сколько помогает понять природу тех явлений, которые могут протекать в обычных опытах. На практике в области малых углов обычно исследуется рассеяние от тонких (для металлов — толщиной порядка 20—30 мк) мозаичных кристаллов. В таких кристаллах все блоки одновременно не могут находиться в отражающем положении (рис. 7, а), и в малоугловую область попадает излучение, рассеянное только незначительной долей объема исследуемого кристалла. Из-за малой толщины образца полосы двойных отражений, направленные к вульф-брэгговскому максимуму, должны быть очень короткими и вряд ли доступными для экспериментального обнаружения. В этом случае, как мы видели, возникают полосы, вытянутые в направлении, перпендикулярном к линии, соединяющей в плоскости наблюдения след первичного пучка с первым вульф-брэгговским максимумом. Мощность двойных отражений по порядку величины должна быть равна произведению мощности для совершенного кристалла на усредненную по всему просвечиваемому объему вероятность такой ориентировки двух блоков, при которой возникает дважды отраженный луч <sup>17</sup>. Можно показать, что эта вероятность  $W$  зависит от среднего угла разориентировки блоков  $\delta_{\text{ср}}$  и естественной угловой ширины  $\varphi$  вульф-брэгговского отражения отдельным блоком следующим образом:

$$W(\delta_{\text{ср}}, \varphi) = \frac{2\varphi}{\pi\delta_{\text{ср}}}.$$

Для не слишком сильно деформированных металлов  $\delta_{\text{ср}}$  имеет величину порядка  $1-2^\circ$  <sup>58</sup>. Если для наиболее интенсивных отражений принять  $\varphi$  равной по порядку величины  $10''$ , то  $W(\delta_{\text{ср}}, \varphi) \simeq 10^{-2}-10^{-3}$ . Так как даже для очень совершенного кристалла энергия первичных отражений не превышает нескольких процентов энергии падающего пучка, необходимо сделать вывод о том, что на долю двойных отражений от деформированного монокристалла приходится не более  $10^{-4}-10^{-5}$  мощности прямого пучка. Следовательно, интенсивность двойных отражений значительно меньше интенсивности максимумов первичных отражений. По-видимому, вследствие этого в работе <sup>53</sup> двойные отражения для монокристаллов с резко выраженной мозаичной структурой не наблюдались.

Рассеяние, создаваемое двойными отражениями в поликристаллических образцах, представляет собой суперпозицию отражений, обусловленных отдельными парами соответствующим образом ориентированных зерен или блоков. Относительная интенсивность внешних двойных отражений от поликристаллов в области больших углов рассеяния грубо оценена Фрике и Герольдом <sup>46-47</sup>. Оценка проведена в предположении

о том, что интенсивность двойных отражений пропорциональна выражению

$$\frac{p_1 L_1 f_1^2 p_2 L_2 f_2^2 P_{12}}{\operatorname{tg} \varepsilon}.$$

Здесь  $p_i$  — факторы повторяемости,

$$L_i = \frac{\cos \vartheta_i}{\sin 2\vartheta_i}$$

— факторы Лоренца,  $f_i$  — амплитуды атомного фактора, включающие температурный фактор,

$$P_{12} = \frac{1 - \cos^2 2\vartheta_1 - \cos^2 2\vartheta_2}{2}$$

— поляризационный фактор двойного отражения, соответствующий углу рассеяния  $\varepsilon = 2\vartheta_1 - \vartheta_2$  (т. е. углу рассеяния на «огibaющем» конусе; см. рис. 9); индексы 1 и 2 относятся к первому и соответственно второму отражениям, множитель  $(\operatorname{tg} \varepsilon)^{-1}$  учитывает угловое распределение интенсивности на плоской пленке. Расчет по этой формуле показал, что для отожженных медных опилок и  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -излучения наиболее интенсивными являются отражения (111) — (200); интенсивность двойных отражений других видов по крайней мере в 10 раз меньше. Экспериментальные данные в общем оказались в качественном соответствии с теорией. Абсолютных измерений интенсивностей в работах <sup>46, 47</sup> не проводилось. Однако на основании приведенных результатов можно заключить, что в области больших углов рассеяния интенсивность двойных отражений значительно меньше интенсивности обычных брэгговских отражений от порошковых образцов. Для получения видимых на пленке «колец» двойных отражений в случае использования вакуумной камеры с фокусирующим монохроматором при расстоянии от образца до пленки  $\sim 25$  мм требовалось время экспозиции порядка 100 часов.

Детальный расчет интенсивности двойных отражений в поликристаллах при больших углах рассеяния проведен Уорреном <sup>87</sup>. Показано, что наряду с комптоновским и тепловым рассеянием двойные отражения вносят определенный вклад в диффузный фон рентгенограммы. При углах рассеяния, больших  $\sim 10^\circ$ , этот вклад является небольшим: интенсивность двойных отражений для порошка меди и  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения равна в среднем 5 электронным единицам на атом и слабо зависит от угла рассеяния (рис. 11). Тем не менее, двойными отражениями можно объяснить (по крайней мере отчасти) расхождения между экспериментально измеренными и теоретически рассчитанными значениями интенсивности диффузного фона. Пример такого объяснения приведен в работе <sup>93</sup> для поликристаллов меди.

Вследствие чисто геометрических эффектов (раздел 2, б) интенсивность двойных отражений в поликристаллах сравнительно велика в области малых углов рассеяния. Для таких углов расчеты интенсивности как межзеренного, так и внутривзеренного рассеяния проведены в другой работе Уоррена <sup>59</sup>. Расчеты выполнены для тонкого порошкового образца с беспорядочно ориентированными малыми зернами, так что пучок, падающий перпендикулярно к поверхности образца, встречает достаточно большое число зерен.

Интенсивность межзеренного рассеяния вычислена путем применения обычных формул интенсивности сначала к первичному, а затем ко вторичному рассеянию без учета температурного фактора, так как основной вклад в рассеяние происходит от отражений невысоких порядков. После

некоторых упрощений, допустимых при малых углах рассеяния  $\epsilon$ , получена следующая формула для интенсивности межзеренного рассеяния  $(h_i k_i l_i) - (h_i k_i l_i)$  в абсолютных единицах:

$$I(\epsilon) = \frac{\Phi_0 K_i^2 t \exp(-\mu t) (1 + \cos^4 2\vartheta_i)}{16\pi^2 \mu R^2 \sin^2 \vartheta_i \sin 2\vartheta_i \sin \frac{\epsilon}{2}} \left\{ 1 - \frac{1 - \exp[-g_i]}{g_i} \right\},$$

где  $\Phi_0$  — поток энергии в падающем пучке,

$$K_i = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3 p_i F_i^2}{4V^2 \sin \vartheta_i},$$

$$g_i = \frac{2\mu t \sin^2 \vartheta_i}{|\cos 2\vartheta_i|},$$

$V$  — объем элементарной ячейки,  $t$  — толщина образца,  $R$  — расстояние от образца до плоскости наблюдения; остальные обозначения — общепринятые.

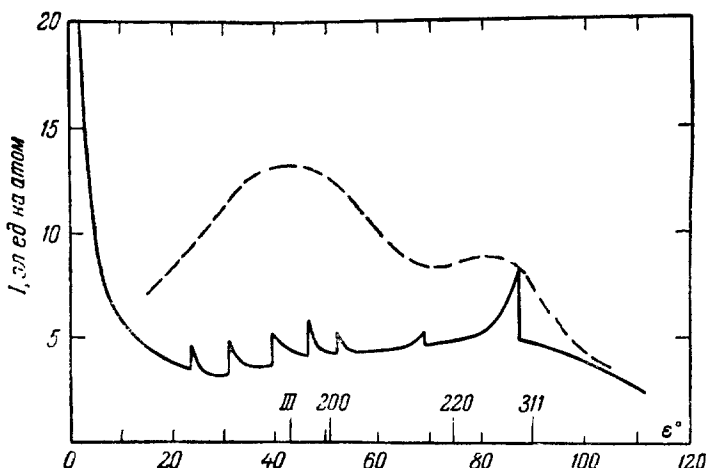


Рис. 11. Интенсивность диффузного фона на рентгенограмме порошка меди ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Сплошной линией показана теоретически рассчитанная интенсивность рассеяния, обусловленного двойными отражениями <sup>87</sup>. Пунктирная линия получена при вычитании из экспериментально измеренной интенсивности фона интенсивностей комптоновского и теплового рассеяния <sup>84</sup>. На оси абсцисс указаны положения интерференционных линий.

Интенсивность в электронных единицах на атом с учетом суперпозиции отражений с разными индексами  $h_i k_i l_i$  равна

$$I_{\text{эл. ед. ат}}(\epsilon^\circ) = \frac{1}{\epsilon^\circ} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{45\lambda^6 V_0}{32\pi^3 V^4 \mu} \sum_i \frac{p_i^2 F_i^4 (1 + \cos^4 2\vartheta_i)}{\sin^4 \vartheta_i \sin 2\vartheta_i} \left\{ 1 - \frac{1 - \exp(-g_i)}{g_i} \right\}, \quad (3,2)$$

где  $V_0$  — объем, приходящийся на один атом; суммирование проводится по всем возможным отражениям  $(h_i k_i l_i)$ , угол  $\epsilon$  выражается в градусах. При этом связь между  $I(\epsilon)$  и  $I_{\text{эл. ед. ат}}(\epsilon)$  определяется выражением

$$I(\epsilon) = \Phi_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 \epsilon}{2} I_{\text{эл. ед. ат}}(\epsilon) \frac{t}{V_0} \exp[-\mu t]. \quad (3,3)$$

Интенсивность внутризеренного рассеяния вычислена вначале для образца с простой кубической решеткой с учетом вторичного рассеяния каждым атомом недеформированного отражающего зерна. Затем результат обобщен на случай кристалла с любой решеткой. Строгие расчеты приводят к довольно громоздким формулам. Поэтому в работе сделан ряд упрощений и получено приближенное выражение для интенсивности внутризеренного рассеяния в электронных единицах на атом

$$I_{\text{эл. ат}}(\epsilon^\circ) = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3 V_0 D^4}{24 V^4} \sum_i \frac{p_i F_i^4 (1 + \cos^4 2\theta_i)}{\sin^2 \theta_i} \exp \left[ - (1 - 0,20 \cos^2 \theta_i) \left( \frac{D \epsilon^\circ}{31,3 \lambda} \right)^2 \right], \quad (3,4)$$

где  $D$  — средний размер зерна.

Согласно формуле (3,2) интенсивность межзеренного рассеяния изменяется обратно пропорционально углу рассеяния и не зависит от размеров зерен. По-видимому, последнее следует объяснить тем, что интенсивности как первичного, так и вторичного отражений прямо пропорциональны объемам зерен, а число отражений прямо пропорционально числу зерен в просвечиваемом участке образца, т. е. обратно пропорционально объемам зерен. Интенсивность внутризеренного рассеяния, определяемая формулой (3,4), с увеличением угла рассеяния уменьшается значительно быстрее, чем интенсивность межзеренного рассеяния, и зависит от размеров зерен.

На рис. 12 приведены рассчитанные в работе<sup>59</sup> по формулам (3,2) и (3,4) кривые, изображающие зависимость интенсивности (в электронных единицах на атом) от угла рассеяния. Пунктирные линии соответствуют вкладу от межзеренного рассеяния для образцов различной толщины, а сплошные — внутризеренному вкладу для образцов с разными размерами зерен. График рассчитан для медного образца и  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения.

Для угла рассеяния  $\epsilon = 1^\circ$  и образца толщиной  $t = 2/\mu$  интенсивность межзеренного рассеяния составляет 40 электронных единиц на атом. Такая интенсивность хотя и невелика, но вполне достаточна для экспериментальных измерений с помощью обычной аппаратуры для исследований малоуглового рассеяния. По порядку величины она такая же, как интенсивность рассеяния от деформированного и отожженного никеля, измеренная в работе<sup>66</sup>.

Изложенная теория неприменима к деформированным металлам, так как она не учитывает значительного увеличения вклада от внутризе-

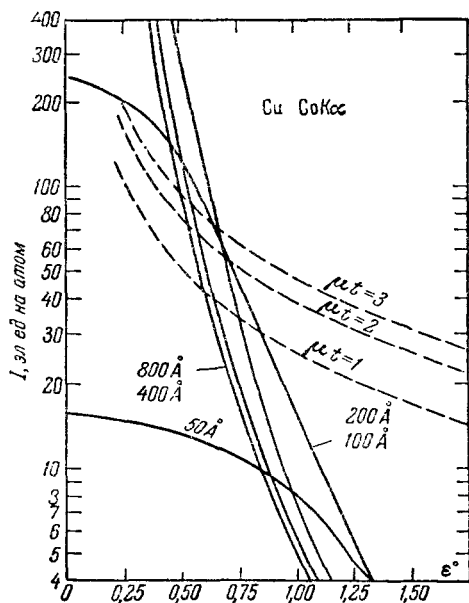


Рис. 12. Интенсивность (в электронных единицах на атом) малоуглового рассеяния, обусловленного двойными отражениями в порошковой меди ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение).

Пунктирные линии соответствуют межзеренному рассеянию для образцов различной толщины. Сплошные линии соответствуют внутризеренному рассеянию при различной величине зерен<sup>59</sup>.

ренного рассеяния вследствие развития блочной структуры в процессе деформации. Когда зерно разбивается на мелкие субзерна или блоки со слегка различной ориентировкой, луч, первично отраженный в одном субзерне, имеет большую вероятность встретить другие субзерна в положении, благоприятном для второго отражения. Теория, соответствующая этому случаю, изложена в работах <sup>88 90</sup>.

Вебб и Бимен <sup>88</sup> приближенно вычислили общий поток энергии, рассеянной вследствие внутризеренных двойных отражений в деформированном образце с беспорядочно ориентированными исходными зернами. Авторы исходили из следующего выражения для рассеянного потока.

$$\Phi = \Phi_0 W_1 n_1 W_2 n_2 f_1 f_2. \quad (3,5)$$

Здесь  $W_1$  — вероятность того, что субзерно, освещаемое пучком параллельных лучей, дает первичное отражение; она равна  $p \cos \vartheta / 2$ , где  $p$  — сумма факторов повторяемости, а  $\cos \vartheta$  — средний косинус угла Вульфа — Брэгга для всех возможных отражений,  $\varphi$  — угловая ширина отражения;  $n_1$  — число освещаемых субзерен, равное  $A/tl^3$ , где  $A$  — освещаемая площадь поверхности,  $t$  — толщина образца,  $l$  — средний размер субзерна;  $W_2$  — вероятность того, что субзерно в первично отраженном пучке дает второе отражение, она равна  $\varphi / \omega$ , где  $\omega$  — пространственный угол разориентировки нормалей к отражающим плоскостям субзерен;  $n_2$  — число субзерен в первично отраженном пучке, равное  $D(2l)$ , где  $D$  — средний размер зерна;  $f_1$  — доля падающего потока, отраженная субзерном первично, равная  $rl^2/A$ , где  $r$  — отражательная способность субзерна;  $f_2$  — доля первично отраженного потока, которая отражается вторично, она равна  $r$ .

Учитывая приведенные выражения и подставляя их в (3,5), получаем

$$\Phi = \Phi_0 \frac{p (r\varphi)^2 D t \cos \vartheta}{4l^2 \sqrt{\omega}}. \quad (3,6)$$

Для примененной в работе геометрии съемки и других принятых условий эксперимента при  $\Phi_0 = 10^9$  *квант/сек* расчет по формуле (3,6) для  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения, рассеянного никелем, дал значение

$$\Phi_{\text{расч}} = 4,5 \cdot 10^5 \frac{\text{квант}}{\text{сек}},$$

а эксперимент —

$$\Phi_{\text{эксп}} = 6,5 \cdot 10^4 \frac{\text{квант}}{\text{сек}}.$$

Такое согласие теории и эксперимента является неплохим, если учесть погрешности измерений. Эксперимент показал, что в довольно широких пределах общий рассеянный поток не зависит от степени обжатия при прокатке (от 15 до 50% обжатия). Это объяснено сравнительно небольшими изменениями при деформации среднего размера субзерен  $l$  и их разориентировки  $\omega$ ; при этом с уменьшением  $l$  увеличивается  $\omega$ , что в соответствии с формулой (3,6) должно оставлять  $\Phi$  приблизительно постоянным.

Согласно приведенным данным рассеянный поток составляет  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  долю падающего на образец потока. Это, в общем, соответствует оценке, сделанной в работе <sup>17</sup> для деформированного монокристалла.

В работе <sup>88</sup> показано также, что функция распределения субзерен по ориентировкам  $p(\delta)$  и угловое распределение рассеянного потока  $\Phi(\epsilon)$ , которое наблюдалось бы, если бы вклад в рассеяние вносила только одна система отражающих плоскостей, связаны друг с другом соотношением

$$p(\delta) = K\epsilon\Phi(\epsilon), \quad (3,7)$$



где  $K$  — параметр, значения которого различны для разных вульф-брегговских отражений (для  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения и никелевого образца его значения изменяются для разных отражений меньше чем в два раза);  $p(\delta)$  пропорционально числу субзерен, для которых нормали к отражающим плоскостям наклонены по отношению к их среднему направлению на угол, заключенный в пределах от  $\delta$  до  $\delta + d\delta$ ;  $\Phi(\epsilon)$  — рассчитанной на единицу пространственного угла поток энергии, рассеянной под углом  $\epsilon$  к первичному пучку. Опыт показывает, что  $\Phi(\epsilon)$  изменяется быстрее, чем  $\epsilon^{-1}$ , поэтому  $p(\delta)$  имеет максимум при  $\delta = 0$ . Ширина  $p(\delta)$  на половине максимума — порядка  $1-2^\circ$  и возрастает с увеличением степени деформации.

Так как экспериментально определяется функция  $\Phi(\epsilon)$ , представляющая суперпозицию всех двойных отражений, возможных для данного образца и используемого излучения, вид функции  $p(\delta)$  качественно совпадает с видом функции  $\epsilon \Phi(\epsilon)$  только при не слишком больших углах рассеяния.

Более детальный расчет интенсивности внутризеренного рассеяния, учитывающий относительный вклад каждого отражения  $(h_i k_i l_i) - (\bar{h}_i \bar{k}_i \bar{l}_i)$  в общую картину малоуглового рассеяния, проведен в работе Ожье и др.<sup>89</sup>. Авторы предполагают, что в рассеянии участвует большое число зерен и исходные зерна в процессе деформации распадаются на столь малые и разориентированные субзерна, что экстинкционными эффектами можно пренебречь.

Для металлов с кубической гранецентрированной решеткой получено следующее выражение для потока рассеянной энергии  $d\Phi$ , приходящегося на элемент пространственного угла  $d\Omega$ :

$$d\Phi = 8,0 \cdot 10^{-11} \Phi_0 \frac{t \exp(-\mu t) d\Omega}{\epsilon} \sum_i D_{cp} \frac{p_i f_i^4 \lambda^6 (1 + \cos^4 2\vartheta_i)}{a^{12} \sin^3 \vartheta_i \cos \vartheta_i} p_2 \left( \pm \frac{\epsilon}{2 \sin \vartheta_i} \right). \quad (3,8)$$

Здесь  $D_{cp}$  — среднее расстояние, проходимое первично отраженным пучком в зерне, по порядку величины оно равно размеру зерна;  $f_i$  — модуль атомного фактора с учетом температурного фактора,  $a$  — параметр решетки,

$$p_2 \left( \frac{\epsilon}{2 \sin \vartheta_i} \right) = \iint p \left( \alpha + \frac{\epsilon}{2 \sin \vartheta_i}, \beta \right) p(\alpha, \beta) d\alpha d\beta,$$

$p(\alpha, \beta)$  — функция, определяющая вероятность распределения субзерен по ориентировкам;  $\alpha, \beta$  — углы отклонения нормалей к отражающим плоскостям в субзернах от нормали в исходном, недеформированном зерне;  $\alpha$  и  $\beta$  измеряются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, суммирование проводится по всем возможным отражениям. Здесь  $\alpha, \lambda$  выражены в Å, а  $t, D_{cp}$  — в микронах. Множитель

$$\frac{p_i f_i^4 \lambda^6 (1 + \cos^4 2\vartheta_i)}{a^{12} \sin^3 \vartheta_i \cos \vartheta_i}$$

характеризует вклад двойного отражения каждого вида в общий рассеянный поток. В таблице приведены значения этого множителя, рассчитанного для  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, рассеиваемого алюминием и никелем при  $293^\circ \text{K}$ . Очевидно, преобладание отражений  $(114)^- - (1\bar{1}\bar{1})$  и  $(200) - (200)$ , которые в основном определяют интенсивность двойных отражений в области малых углов рассеяния.

Значения множителя двойного отражения

$$\frac{p_i f_i^4 \lambda^6 (1 + \cos^4 2\theta_i)}{a^{12} \sin^3 \theta_i \cos \theta_i}$$

для алюминия и никеля ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ )<sup>89</sup>

$h_i k_i l_i$	111	200	220	113	222	400	331	420	422	333 511
Al	1,09	0,40	0,11	0,083	0,018	0,006	0,012	0,010	0,007	0,018
Ni	39,3	11,8	2,7	2,0	0,55	0,21	0,83	1,3		

Эффект рассеяния, определяемый формулой (3,8), очень чувствителен к угловому распределению субзерен по ориентировкам  $p$  ( $\alpha, \beta$ ). Для дальнейшей оценки авторы предполагают, что нормали к отражающим плоскостям равномерно распределены по конусу с малым углом  $\delta$  при вершине, имеющим осью нормаль, соответствующую недеформированному зерну. Рассеянный поток оказывается зависящим от степени деформации и имеет максимум при некотором значении последней (для никеля при растяжении  $\sim$  на 4%). Приближенная оценка дает (при не слишком малых углах рассеяния) следующее выражение для отношения максимального рассеянного потока к потоку в прямом пучке, прошедшему сквозь образец:

$$\frac{\Phi_{\max}}{\Phi_0 \exp(-\mu t)} = \frac{K_{\max} D_{\text{ср}} t \Omega}{\epsilon^3}. \quad (3,9)$$

Здесь  $\Phi_{\max}$  — рассеянный поток, заключенный в пространственном угле  $\Omega$  под эффективным углом  $\epsilon$  к прямому пучку. При очень малых углах рассеяния эта формула не имеет смысла, так как при  $\epsilon \rightarrow 0$   $\Phi_{\max} \rightarrow \infty$ .

Вычисленные значения коэффициента  $K_{\max}$  для  $\text{CuK}\alpha$ -излучения оказались равными  $1,7 \cdot 10^{-11}$  для алюминия и  $7,4 \cdot 10^{-10}$  для никеля, если  $D_{\text{ср}}$  и  $t$  выражены в микронах,  $\Omega$  — в стерadianах,  $\epsilon$  — в радианах.

Проведенные авторами эксперименты по определению интенсивности рассеяния и ее изменений в зависимости от величины зерна, степени деформации и некоторых других факторов дали результаты, хорошо объяснимые теорией. В частности, при 4%-ном удлинении образцов никеля измеренное отношение

$$\frac{\Phi_{\max}}{\Phi_0 \exp(-\mu t)}$$

оказалось порядка  $10^{-5}$ , что получается также и по формуле (3,9) и подтверждает такого рода оценки, сделанные в других работах.

Изложенная выше теория несколько развита в работе<sup>90</sup>. Здесь для интенсивности внутризеренного рассеяния не слишком сильно деформированными металлами с беспорядочно ориентированными исходными зернами получено следующее выражение:

$$I_{\text{эл. ед. ат}}(\epsilon^\circ) = \frac{1}{\epsilon^\circ} \frac{45}{4\pi^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^6 V_0 D' p(\delta)}{V^4} \sum_i \frac{p_i F_i^4 (1 + \cos^4 2\theta_i)}{\sin^2 \theta_i \sin 2\theta_i}, \quad (3,10)$$

где

$$D' = D_{\text{ср}} \exp[-\mu D_{\text{ср}} \sin^2 \theta_j],$$

значок  $j$  соответствует отражению  $(h_j k_j l_j) - (\bar{h}_j \bar{k}_j \bar{l}_j)$ , вносящему наибольший вклад в рассеяние;  $p(\delta)$  — функция, характеризующая распределе-

ние субзерен по ориентировкам; связь между  $\varepsilon$  и  $\delta$  для всех отражений полагается определяемой равенством (2,11), где  $\sin \theta$  соответствует отражению  $h_j k_j l_j$ . В (3,10) произведение  $D'p(\delta)$  вынесено за знак суммы. Это допустимо в тех случаях, когда вклад отражения  $(h_j k_j l_j) - (\bar{h}_j \bar{k}_j \bar{l}_j)$  в общую картину рассеяния больше, чем вклады всех остальных отражений, вместе взятых.

Для образца меди и  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения равенство (3,10) имеет следующий вид:

$$I_{\text{эл. ед. ат}}(\varepsilon^\circ) = \frac{49,2}{\varepsilon^\circ} [D'p(\delta)], \quad (3,10a)$$

где

$$D' = D_{\text{ср}} \exp[-133D_{\text{ср}}],$$

$\delta^\circ = 1,16 \varepsilon^\circ$ ,  $D$  выражено в сантиметрах.

Получая экспериментальную кривую ( $I_{\text{эл. ед. ат}}, \varepsilon^\circ$ ), по формулам (3,10) или (3,10a) можно рассчитать  $D'p(\delta)$  как функцию угла  $\delta$ . Полагая с некоторым приближением, что  $D_{\text{ср}}$  — порядка половины размера зерна  $D$  и что  $D$  достаточно мало, можно записать

$$D' = \frac{D}{2}.$$

Если размер зерна определяется каким-либо независимым методом (например, металлографическим), то по экспериментальным данным легко определяется функция  $p(\delta)$ . На основании только данных измерения  $I_{\text{эл. ед. ат}}(\varepsilon^\circ)$  можно также определять эффективный размер зерна  $D$  и функцию  $p(\delta)$ . Для этого необходимо, чтобы значения выражения  $D'p(\delta)\delta^\circ$ , полученные по экспериментальным данным для  $I_{\text{эл. ед. ат}}(\varepsilon^\circ)$  с учетом формулы (3,10), достаточно быстро стремились к нулю при увеличении  $\delta$ . Тогда можно без большой погрешности определить площадь под кривой, изображающей зависимость произведения  $D'p(\delta)\delta^\circ$  от  $\delta^\circ$ . В соответствии с условием нормировки для  $p(\delta)$

$$\int p(\delta) d\omega = \int p(\delta) 2\pi\delta^\circ \left(\frac{\pi}{180}\right)^2 d\delta^\circ = 1,$$

поэтому

$$D' = \frac{1}{540} \int D'p(\delta)\delta^\circ d\delta^\circ. \quad (3,11)$$

Следовательно, значение интеграла в (3,11) определяет  $D'$ . Зная  $D'$ , легко получить  $D$  и абсолютные значения функции  $p(\delta)$ .

Для иллюстрации возможностей метода в работе <sup>90</sup> приводится пример приближенного определения среднего размера зерна и функции  $p(\delta)$  для деформированной меди. Показано, что в этом случае вклад межзеренного рассеяния незначителен и почти все рассеяние обусловлено внутризеренными двойными отражениями.

Обобщая результаты работ, в которых проводились теоретические расчеты и экспериментальные измерения интенсивности двойных отражений, можно сделать следующие основные выводы:

1. Интенсивность двойных отражений в крупных монокристаллах с высокой степенью совершенства структуры может быть сравнимой по порядку величины с интенсивностью однократных отражений. Для монокристаллов с явно выраженной мозаичной структурой интенсивность двойных отражений меньше и зависит от степени разориентировки блоков мозаики. Для не слишком сильно деформированных металлических

монокристаллов на долю двойных отражений приходится не более  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  доли мощности первичного пучка.

2. Для поликристаллов в области больших углов рассеяния интенсивность двойных отражений сравнительно мала. Поэтому обнаружить эффекты, вызываемые этими отражениями, можно только в специальных опытах (для этого требуются мощные источники излучения, большое время экспозиции и т. д.).

3. В области малых углов интенсивность двойных отражений значительно больше и они легче обнаруживаются экспериментально.

4. Для порошковых образцов с недеформированными зернами вклады от межзеренных и внутризеренных отражений в малоугловой области сравнимы по порядку величины. При углах рассеяния порядка  $0,5$ — $1^\circ$  их интенсивность может достигать нескольких десятков электронных единиц на атом. Роль межзеренных и внутризеренных отражений в общей картине рассеяния может быть определена путем изучения зависимости интенсивности от угла рассеяния. Интенсивность межзеренных отражений не зависит, а внутризеренных — зависит от размеров зерна.

5. Для деформированных металлов резко возрастает вклад от внутризеренных двойных отражений. Вкладом от межзеренных отражений в этом случае обычно можно пренебречь. Интенсивность внутризеренных двойных отражений при данном угле рассеяния очень чувствительна к разориентировке когерентных областей в зерне и в области малых углов рассеяния имеет максимум при не слишком высоких степенях деформации. На внутризеренные отражения может приходиться до  $10^{-5}$  доли падающего на образец потока энергии. При этом в общей картине рассеяния определяющим является вклад одного-двух наиболее интенсивных отражений  $(h_i k_i l_i)$  —  $(\bar{h}_i \bar{k}_i \bar{l}_i)$ . В случае гранецентрированных кубических кристаллов такими отражениями обычно являются  $(111)$ — $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  и  $(200)$  —  $(\bar{2}00)$ .

#### 4. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЭФФЕКТОВ, ВЫЗЫВАЕМЫХ ДВОЙНЫМИ ОТРАЖЕНИЯМИ, ОТ ДРУГИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ И ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ОТРАЖЕНИЙ В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Эффекты, вызываемые двойными отражениями, как уже отмечалось, могут наблюдаться при различных углах рассеяния и чаще всего в области малых углов. Поэтому при интерпретации экспериментальных результатов в структурном анализе следует проверять, не связаны ли наблюдаемые эффекты с этими отражениями. Здесь мы намерены подытожить сведения о наиболее характерных особенностях двойных отражений, учет которых в ряде случаев позволяет однозначно решить такую задачу.

1. На рентгенограммах монокристаллов вследствие двойных отражений могут быть обнаружены рефлексы, запрещенные пространственной группой или структурным фактором. Может произойти также изменение интенсивности разрешенных рефлексов. В разделе 2 мы указывали на некоторые работы, в которых этот эффект наблюдался и использовался для изучения двойных отражений, а также изложили основы геометрической теории этого эффекта, согласно которой двойные отражения можно определять по индексам наиболее интенсивных однократных отражений (формулы (2,5)). Если не учитывать возможности появления рефлексов за счет двойных отражений, то можно прийти к неправильной интерпретации. Пример ошибочной интерпретации такого рода приведен в упоминавшейся выше работе <sup>42</sup>, в которой была показана несостоятельность объяснения запрещенных рефлексов за счет частичного упорядочения в сплаве Ni—V.

2. Запрещенные рефлексы, происхождение которых обусловлено двойными отражениями, могут быть выделены на рентгенограммах монокристаллов по их интенсивности и особой форме. Обычно такие рефлексы слабее других, связанных с однократными отражениями, и для кристаллов со слабо выраженной мозаичной структурой являются менее размытыми<sup>2, 41, 42</sup>.

3. Вследствие двойных отражений на рентгенограммах монокристаллов в области малых углов рассеяния наблюдаются характерные полосы. Для слабо поглощающих совершенных монокристаллов эти полосы вытянуты по направлению от следа первичного пучка к пятну, соответствующему интенсивному вульф-брегговскому рефлексу, а для несовершенных монокристаллов с мозаичной структурой — перпендикулярно к указанному направлению.

4. В случае поликристаллов с достаточно крупными недеформированными зернами из-за двойных отражений могут появиться отдельные четкие рефлексы. Число и положение рефлексов на рентгенограмме оказываются случайными (если не считать того, что они наблюдаются преимущественно при малых углах) и зависящими от ориентировки образца. Если длина волны используемого излучения и параметр решетки исследуемого образца таковы, что с указанными рефлексами не удастся связать актов однократного отражения, то их связь с двойными отражениями обычно устанавливается однозначно.

5. Вследствие двойных отражений на рентгенограммах поликристаллов с малыми зернами иногда обнаруживаются дополнительные кольца, происхождение которых объяснялось в связи с обсуждением рис. 9. Отличительными признаками этих колец являются их слабая интенсивность (по сравнению с интенсивностью дебаевских колец) и связь соответствующего им угла рассеяния с углами Вульфа — Брэгга, определяемая формулой  $\varepsilon = 2 |\vartheta_1 - \vartheta_2|$ .

6. Происхождение рассеяния вследствие двойных отражений может быть установлено по характерной зависимости интенсивности этого рассеяния от температуры<sup>61</sup>. Такая методика применялась, например, в работах Пинеса и др.<sup>95-97</sup>. По увеличению интенсивности малоуглового рассеяния после отжига электролитически осажденных пленок меди, никеля, железа авторами сделан вывод о том, что наблюдавшиеся эффекты не могут быть обусловлены двойными отражениями. Если после отжига обнаруживается уменьшение интенсивности рассеяния, то для окончательных выводов о связи рассеяния с двойными отражениями необходимы более сложные исследования температурной зависимости — измерения интенсивности рассеяния от образцов, температура которых изменяется в широком интервале в процессе рентгенографирования. В этом случае при температурах, не превышающих температуру рекристаллизации, интенсивность рассеяния, если она связана с двойными отражениями, должна изменяться пропорционально температурному множителю для этих отражений  $\exp(-4M)$ <sup>61</sup>. При вычислениях указанного множителя для поликристаллов необходимо учитывать суперпозицию нескольких двойных отражений.

7. Убедительным критерием для объяснения природы диффузного рассеяния в малоугловой области является измерение поляризации рассеянного излучения. Известно, что если падающий пучок не поляризован, то при обычном рассеянии под углом  $\varepsilon$  к падающему пучку излучение частично поляризуется. При этом отношение интенсивностей двух составляющих рассеянного пучка равно

$$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{1}{\cos^2 \varepsilon},$$

где  $I_{\perp}$  и  $I_{\parallel}$  — интенсивности составляющих, которые связаны с колебаниями электрического вектора в плоскости рассеяния и соответственно в плоскости, к ней перпендикулярной (плоскость рассеяния проходит через падающий и рассеянный пучки). Для углов рассеяния  $\varepsilon \approx 1^\circ$  отношение

$$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \approx 1,$$

т. е. поляризация практически отсутствует.

Если рассеяние является результатом двойных отражений, то поляризация происходит как при первом, так и при втором отражениях. Следовательно, пренебрегая для малоугловой области различием в ориентировках плоскостей рассеяния для первого и второго отражений, можно записать

$$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{1}{\cos^4 2\theta},$$

так как для обоих отражений роль угла рассеяния играет удвоенный угол Вульфа — Брэгга  $2\theta$ . (Это соотношение учитывалось фактором поляризации  $(1 + \cos^4 2\theta)/2$  в формулах (3,2), (3,4), (3,8), (3,10).) Рассеяние, обусловленное двойными отражениями, оказывается сильно поляризованным, причем степень его поляризации зависит от угла  $\theta$ . Полагая, например,  $2\theta = 45^\circ$ , находим, что  $I_{\perp}/I_{\parallel} = 4$ . В точных расчетах следует учесть суперпозицию различных отражений, а также их относительный вклад в общую картину рассеяния. Такие расчеты проведены в работах <sup>13, 88</sup> для деформированного никеля. Теоретически рассчитанное для  $\text{FeK}_{\alpha}$ -излучения отношение  $I_{\perp}/I_{\parallel}$  с учетом конечных размеров измерительной щели счетчика было равно 3,4. Экспериментально измеренное для не слишком высоких степеней деформации это отношение оказалось равным приблизительно 3. Для больших степеней деформации это отношение уменьшалось, что, по-видимому, связано с физическим расширением отражений, сопровождающим деформацию, и с геометрическим эффектом, обусловленным конечной высотой измерительной щели.

В заключение отметим, что в случае двойных отражений составляющая  $I_{\perp}$  в плоскости наблюдения связана с колебаниями электрического вектора в радиальном направлении (т. е. в направлении линии, соединяющей след первичного пучка с точкой наблюдения), а  $I_{\parallel}$  — с колебаниями электрического вектора в тангенциальном направлении.

8. В разделе 2 отмечалось, что дважды отраженные лучи не возникают, если не происходят однократные вульф-брэгговские отражения. По этой причине двойные отражения не нужно учитывать при исследовании газов, жидкостей и аморфных тел. Чтобы устранить возможность появления двойных отражений в случае кристаллических материалов, следует создать такие условия, при которых не могут возникнуть однократные отражения. Тогда эффекты, связанные с двойными отражениями, также должны исчезнуть. В случае монокристаллов это можно осуществить путем выведения кристалла из отражающего положения. Как для моно-, так и для поликристаллов это можно осуществить также путем применения излучения со столь большой длиной волны, чтобы условие отражения  $2d \sin \theta = \lambda$  не выполнялось для максимального значения  $d$ .

Томас и Франкс <sup>49</sup> при изучении алюминия для этих целей использовали  $\text{AlK}_{\alpha}$ -излучение. Однако экспериментальные трудности, связанные с применением этого излучения, не позволили авторам на основании таких опытов сделать какие-либо однозначные выводы. В работах Эткинсо-

на <sup>54, 57, 98</sup> описано применение пучка нейтронов, длина волны которых превышала 6,5 Å. При такой длине волны брэгговские отражения в исследованных образцах меди и алюминия произойти не могут. Тем самым исключалась возможность двойных отражений и все наблюдавшиеся эффекты были обусловлены «истинным» малоугловым рассеянием на неоднородностях электронной плотности. Для деформированных металлов это рассеяние оказалось очень слабым. Сравнение результатов экспериментов по нейтронному и рентгеновскому рассеяниям показало, что на долю «истинного» малоуглового рассеяния рентгеновых лучей деформированными металлами приходится не более 1% общей рассеянной энергии, т. е. наблюдаемое рассеяние почти полностью обусловлено двойными отражениями. Так как поток нейтронов даже из мощных источников (ядерных реакторов) оказывается слишком слабым по сравнению с потоком квантов в обычных рентгеновских пучках, то при работах с нейтронами приходится пользоваться широкими пучками и удовлетворяться сравнительно плохой коллимацией. Поэтому в упомянутых выше работах эксперимент проводился при значительно уменьшенной разрешающей способности установки и фиксировалось лишь интегральное рассеяние нейтронов в широкой области углов рассеяния — от 2—3 до 11—12°. Вследствие слабого поглощения нейтронов линейные размеры исследованных образцов составляли несколько сантиметров. При таких размерах вклад от рассеяния поверхностными неоднородностями исследуемого образца незначителен.

9. В ряде случаев интенсивность двойных отражений очень мала, так что их вкладом в общую картину рассеяния можно пренебречь и считать, что рассеяние обусловлено другими эффектами. Это допустимо, например, для углей. В работе <sup>99</sup> изучалось малоугловое рассеяние графитом и сажей. Показано, что ни форма кривой интенсивности, ни данные абсолютных измерений последней не могут быть согласованы с представлением о двойных отражениях. Для углей справедлива классическая интерпретация экспериментальных данных на основе представлений о вариациях электронной плотности. Выше мы указывали, что это справедливо и для электроосажденных металлов <sup>95-97</sup>. Для многих стареющих сплавов <sup>15, 100</sup>, а также, по-видимому, для чистых металлов, подвергнутых закалке или облучению частицами <sup>50</sup>, роль двойных отражений в рассеянии также невелика. В этих случаях интенсивность малоуглового рассеяния на неоднородностях электронной плотности может на 1—2 порядка превысить интенсивность, обусловленную двойными отражениями <sup>15</sup>. Однако и для сплавов и закаленных или облученных металлов желательно проводить изучение природы малоуглового рассеяния в каждом конкретном случае, так как имеются работы, в которых показано, что для этих материалов вклад от двойных отражений в области малых углов может быть значительным <sup>101, 102</sup>.

Явлением двойных отражений пренебрегали авторы работ <sup>17, 103-110</sup>, посвященных изучению субмикропористости металлов и сплавов методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Условия, при которых такое пренебрежение допустимо, определены в работе Калихмана <sup>17</sup>. На основании анализа ранее опубликованных, а также полученных в ходе собственных исследований данных автор сделал вывод о том, что увеличение интенсивности рассеяния поликристаллическими металлами и сплавами вряд ли может быть объяснено двойными отражениями при сверхмалых углах рассеяния (до 3—4' от края первичного пучка). При таких углах вкладом от двойных отражений можно пренебречь, если размеры субмикроскопических пор порядка 200—2000 Å, а их общий объем составляет не менее 0,02—0,03% от всего объема исследуемого образца.

Перейдем теперь к рассмотрению возможностей применения двойных отражений в структурных исследованиях. По мнению некоторых авторов <sup>15</sup>, изучение двойных отражений обычно представляет мало интереса, поскольку получаемые при этом данные можно добыть более простыми методами при исследовании однократных отражений. Однако ряд проведенных исследований свидетельствует о том, что двойные отражения могут дать сведения о структуре исследуемого объекта, которые трудно получить другими методами, или уточнить данные, полученные при изучении однократных отражений. Приведем примеры такого рода исследований.

В разделе 3 отмечалось, что рассеяние вследствие двойных отражений очень чувствительно к угловому распределению когерентных областей по ориентировкам. Поэтому в некоторых работах двойные отражения использовались для изучения степени совершенства кристаллов и разориентировки блоков мозаики.

На возможность применения двойных отражений при изучении степени совершенства монокристаллов указывалось в цитированной выше работе <sup>53</sup>. В этой работе несовершенства структуры кристаллов связываются с неоднородностями в распределении интенсивности в плоскости малоуглового рассеяния. Эта связь оказывается неспросгой, так как в одну и ту же точку на пленке дважды отраженные лучи приходят от разных участков кристалла и наблюдается интегральный эффект, по которому нельзя однозначно установить распределение неоднородностей структуры. Поэтому изучение степени совершенства монокристаллов по двойным отражениям может быть проведено лишь качественно.

В работе <sup>111</sup> двойные отражения были использованы для изучения степени совершенства алмазов I и II типов. Авторы нашли, что двойные отражения в алмазах типа II более интенсивные, чем в алмазах типа I. Кроме того, для алмазов типа II направление дважды отраженных лучей может несколько отличаться от направления запрещенного отражения (222), в котором должны происходить двойные отражения для совершенного кристалла. На основании этого было установлено, что блоки мозаики у алмазов типа II больше по размерам, но менее упорядочены, чем у алмазов типа I.

Бетехтин и Слудкер <sup>60</sup>, измеряя интенсивность двойных отражений в области малых углов рассеяния, определяли разориентировку блоков мозаики в алюминии. Для этого была использована зависимость между функцией распределения блоков по ориентировкам  $p(\delta)$  и угловым распределением интенсивности рассеяния, определяемая формулой (3,7). Функция распределения  $p(\delta)$  была принята гауссовой:

$$p(\delta) = C \exp(-k^2\delta^2),$$

где  $C$  — коэффициент, определяемый из условий нормировки,  $k$  — параметр, связанный со средним углом разориентировки соотношением

$$\delta_{ср} = 0,88k^{-1}. \quad (4,1)$$

Рассеяние предполагалось обусловленным двойными отражениями (111)—(111).

Для избранного вида функции  $p(\delta)$  и с учетом особенностей использованной в работе экспериментальной установки <sup>112</sup> угловая зависимость интенсивности рассеяния представлялась функцией

$$I(\epsilon) = M \exp(-3k\beta\epsilon), \quad (4,2)$$



где  $M$  — коэффициент, учитывающий  $K$  из формулы (3,7), геометрические характеристики установки и т. д.,  $\beta = 1/2 \sin \psi_{111}$ . По экспериментальным данным строился график зависимости  $\lg I(e)$  от  $e$ , который согласно (4,2) должен представлять собой прямую линию. По наклону прямой определялся параметр  $k$ , а по формуле (4,4) —  $\delta_{\text{ср}}$ . Несмотря на ряд допущенных приближений (авторы, например, не учитывали суперпозицию двойных отражений разных видов), в указанной работе убедительно показано, что метод изучения двойных отражений может успешно применяться для определения разориентации блоков мозаики наряду с методами микропучка и двойного кристалл-монокроматора.

Журков, Бетехтин и Слуцкер<sup>113</sup> установили однозначную связь между изменением прочностных характеристик алюминия, подвергнутого различной термической обработке, наклепу и легированию, и углом разориентировки  $\delta_{\text{ср}}$ , определяемому изложенным выше методом. Связь упрочнения при деформации с угловой разориентировкой, определяемой также путем изучения двойных отражений, в работе<sup>114</sup> найдена для никеля и железа.

Другой перспективной областью применения двойных отражений является изучение кинетики рекристаллизации. Это обусловлено тем, что интенсивность двойных отражений сильно зависит от размеров зерна. Для внутризеренных отражений в порошковых образцах это следует из формулы (3,4). Аналогичная зависимость справедлива и для отожженных металлических фольг. В этом случае интенсивность первых отражений пропорциональна объему зерна, а интенсивность вторых — диаметру зерна<sup>114</sup>. Следовательно, данные, получаемые при изучении двойных отражений, могут явиться полезным дополнением к тем сведениям о механизме процесса рекристаллизации, которые получают другими методами. Примерами исследований рекристаллизации методом измерения интенсивности рассеяния за счет двойных отражений являются работы Ожье и др.<sup>114-116</sup>. В указанных работах показано, в частности, что быстрая рекристаллизация в деформированном никеле происходит путем роста блоков при энергии активации этого процесса 2,2 эв.

В разделе 2 мы упоминали о возможностях применения двойных отражений для уточнения текстуры в поликристаллических образцах. Известны и другие области использования двойных отражений, например прецизионные определения параметра кристаллической решетки<sup>8, 20</sup> и прямое определение фазы отражений<sup>117-120</sup>. На этих работах мы не останавливаемся, так как они пока являются единичными и их анализ требует особого обсуждения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя изложенное, необходимо отметить, что двойные отражения в структурных исследованиях могут проявляться довольно часто. Вызываемые ими эффекты в значительной мере определяются тонкой структурой реальных кристаллов и чаще всего наблюдаются в области малых углов рассеяния. Эти особенности двойных отражений удачно определены Бетехтиным и Слуцкером<sup>60</sup>: «Явление двойного отражения, по существу, основано на том, что объем кристаллического мозаичного тела представляет собой большую совокупность мельчайших двойных кристалл-монокроматоров (пар слегка разориентированных областей), «работ» которых и создает малоугловое рассеяние».

Интенсивность двойных отражений при малых углах сравнительно высока, и они могут полностью замаскировать «истинное» рассеяние на неоднородностях электронной плотности кристаллических материалов

Это следует учитывать как в тех случаях, когда двойные отражения являются паразитными, так и при решении вопроса о возможности их применения для изучения структуры.

Число работ, посвященных применению двойных отражений в структурных исследованиях, невелико, и возможности метода в этом отношении далеко не исчерпаны. Поэтому важно знать эти возможности, так как изучение двойных отражений может явиться хорошим дополнением к другим дифракционным методам.

В обзоре очень мало было сказано об особенностях экспериментальных установок, используемых при изучении двойных отражений. Это объясняется тем, что во многих случаях для этого вполне применимы обычные установки для структурного анализа, обеспечивающие получение достаточно интенсивного и хорошо коллимированного монохроматического первичного пучка и устранение паразитного рассеяния (рассеяния воздухом, краями щелей в диафрагменном устройстве и т. д.). Например, для изучения двойных отражений в области малых углов рассеяния очень удобны камеры с кристалл-монокроматорами, фокусирующими пучок в линию или точку <sup>50, 57, 69, 85</sup>, а также светосильная камера с «полубесконечным» первичным пучком <sup>112</sup>. Некоторые схемы экспериментальных установок, применявшихся для изучения двойных отражений, подробно описаны в работах <sup>8, 19, 46, 61, 88, 121, 122</sup>.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, М., ИЛ, 1950.
2. H. Lipson, W. Cochran, The Determination of Crystal Structures, в сб The Crystalline State, vol. 3, London, 1953.
3. J. Bouman, Handb. d. Phys. **32**, 97 (1957).
4. H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55 (1928).
5. H. Raether, Zs. Phys. **78**, 527 (1932).
6. J. A. Darbyshire, E. R. Cooper, Proc. Roy. Soc. **A152**, 104 (1935).
7. M. Renninger, Naturwiss. **25**, 43 (1937).
8. M. Renninger, Zs. Phys. **106**, 141 (1937).
9. A. Guinier, Compt. rend. **208**, 894 (1939).
10. R. H. Neynaber, Ph. D. Thesis (University of Wisconsin, 1955).
11. W. G. Brämmer, Ph. D. Thesis (University of Wisconsin, 1955).
12. R. H. Neynaber, W. G. Brämmer, W. W. Веeman, Phys. Rev. **99**, 615 (1955).
13. M. B. Webb, Ph. D. Thesis (University of Wisconsin, 1956).
14. M. B. Webb, W. W. Веeman, Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, 138 (1956).
15. A. Guinier, J. Appl. Phys. **30**, 601 (1959).
16. А. И. Слущер, Диссертация (Физико-технический ин-т АН СССР, Ленинград. 1959).
17. В. Л. Калихман, Диссертация (Московский ин-т стали, 1961).
18. В. Л. Калихман, Я. С. Умнянский, Заводск. лаб. **27**, 691 (1961).
19. B. S. Fraenkel, Bull. Res. Council of Israel **6A**, 125 (1957).
20. H. Cole, F. W. Chambers, H. M. Dunn, Acta Crystallogr. **15**, 138 (1962).
21. Y. Cauchois, H. Hulubei, J. Weigle, Helv. Phys. Acta **10**, 218 (1937).
22. R. P. Spencer, J. R. Smith, Bull. Amer. Phys. Soc. **4**, 245 (1959).
23. R. M. Moon, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 261 (1961).
24. D. A. O'Connor, J. Sosnowski, Acta Crystallogr. **14**, 292 (1961).
25. G. Borgonovi, G. Caglioti, Nuovo cimento **24**, 1174 (1962).
26. A. R. Lang, Acta Crystallogr. **10**, 252 (1957).
27. W. Kossel, H. Voges, Ann. d. Phys. **23**, 677 (1935).
28. W. Kossel, Ann. d. Phys. **25**, 512 (1936).
29. J. Weigle, H. Mühsam, Helv. Phys. Acta **10**, 139 (1937).
30. M. Blanc, J. Weigle, Helv. Phys. Acta **10**, 495 (1937).
31. R. Brill, Acta Crystallogr. **3**, 333 (1950).
32. С. Т. Конобеевский, К. П. Мамедов, ЖЭТФ **21**, 953 (1951).
33. P. P. Ewald, H. HönI, Ann. d. Phys. **25**, 281 (1936).
34. P. P. Ewald, H. HönI, Ann. d. Phys. **26**, 673 (1936).

35. L. Kleinman, J. C. Philips, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 109 (1961).
36. M. Renninger, Zs. Kristallogr. **113**, 99 (1960).
37. R. I. Schermer, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 261, 280 (1961).
38. A. Pabst, Amer. Mineralogist **24**, 566 (1939).
39. C. J. D avisson, F. E. H avorth, Phys. Rev. **66**, 351 (1944).
40. R. L. Collin, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. **2**, 104 (1949).
41. J. M. Silcock, Acta Crystallogr. **9**, 86 (1956).
42. J. A. Bland, Acta Crystallogr. **7**, 477 (1954).
43. M. Renninger, Acta Crystallogr. **8**, 606 (1955).
44. R. Robertson, J. J. Fox, A. E. Martin, Phil. Trans. (London) **A232**, 463 (1934).
45. B. S. Fraenkel, Z. Kalman, Bull. Res. Council of Israel **7F**, 93 (1958).
46. H. Fricke, V. Gerold, J. Appl. Phys. **30**, 661 (1959).
47. H. Fricke, V. Gerold, Zs. Metallkunde **50**, 136 (1959).
48. W. A. Rachinger, Acta Crystallogr. **3**, 312 (1950).
49. K. Thomas, A. Franks, J. Appl. Phys. **30**, 649 (1959).
50. R. E. Smallman, K. H. Westmacott, J. Appl. Phys. **30**, 603 (1959).
51. H. J. Grenville-Wells, Acta Crystallogr. **5**, 146 (1952).
52. G. L. Rogosa, G. Schwartz, J. Appl. Phys. **26**, 967 (1955).
53. A. Guinier, E. Guyon, J. Appl. Phys. **30**, 622 (1959).
54. H. H. Atkinson, Phil. Mag. **3**, 476 (1958).
55. A. Franks, K. Thomas, Proc. Phys. Soc. **71**, 861 (1958).
56. V. Gerold, H. Fricke, Naturwiss., **45**, 281 (1958).
57. H. H. Atkinson, J. Appl. Phys. **30**, 637 (1959).
58. P. Gay, P. B. Hirsch, A. Kelly, Acta Metallurgica **1**, 315 (1953).
59. B. E. Warren, Acta Crystallogr. **12**, 837 (1959).
60. В. И. Бетехтин, А. И. Слущер, Физ. тв. тела **4**, 132 (1962).
61. R. H. Neynaber, W. G. Brammer, W. W. Beeman, J. Appl. Phys. **30**, 656 (1959).
62. J. Blin, Compt. rend. **239**, 1293 (1954).
63. J. Blin, Thesis (Université de Paris, 1954).
64. Ж. Блен, Рассеяние рентгеновских лучей металлами, М., Металлургияиздат, 1959.
65. J. Blin, A. Guinier, Compt. rend. **233**, 1288 (1951).
66. J. Blin, A. Guinier, Compt. rend. **236**, 2150 (1953).
67. S. Hayes, R. Smoluchowski, Appl. Sci. Res. **B4**, 10 (1954).
68. A. Franks, J. Holden, Nature **176**, 1022 (1955).
69. A. Franks, Proc. Phys. Soc. **B68**, 1054 (1955).
70. Б. М. Ровинский, В. М. Генкин, ДАН СССР **89**, 673 (1953).
71. Y. Y. Li, R. Smoluchowski, J. Appl. Phys. **26**, 128 (1955).
72. W. H. Robinson, R. Smoluchowski, J. Appl. Phys. **27**, 637 (1956).
73. С. Н. Журков, А. И. Слущер, ЖТФ **27**, 1392 (1957).
74. D. L. Weinberg, J. Appl. Phys. **33**, 1012 (1962).
75. D. L. Dexter, Phys. Rev. **90**, 1007 (1953).
76. A. Seeger, Zs. Naturforsch. **11a**, 724 (1956).
77. A. Seeger, Acta Metallurgica **5**, 24 (1957).
78. J. Blin, Acta Metallurgica **5**, 528 (1957).
79. H. H. Atkinson, P. B. Hirsch, Phil. Mag. **3**, 213 (1958).
80. H. H. Atkinson, P. B. Hirsch, Phil. Mag. **3**, 862 (1958).
81. A. K. Seeger, J. Appl. Phys. **30**, 629 (1959).
82. R. L. Wild, W. T. Ogier, J. C. Nickel, Bull. Amer. Phys. Soc. **2**, 340 (1957).
83. A. Seeger, M. Rühle, Ann. d. Phys. **11**, 216 (1963).
84. В. М. Фиякель, В. Н. Гуржеев, Изв. вузов (Физика) **5**, 3 (1960).
85. A. Guinier, G. Fournet, Small Angle Scattering of X Rays, New York, London, 1955.
86. W. W. Beeman, P. Kaesberg, J. W. Anderregg, M. B. Webb, Handb. d. Phys. **32**, 321 (1957).
87. B. E. Warren, J. Appl. Phys. **30**, 1111 (1959).
88. M. B. Webb, W. W. Beeman, Acta Metallurgica **7**, 203 (1959).
89. W. T. Ogier, R. L. Wild, J. C. Nickel, J. Appl. Phys. **30**, 408 (1959).
90. B. E. Warren, Australian J. Phys. **13**, 376 (1960).
91. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, М., Физматгиз, 1961.
92. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, М.—Л., Гостехиздат, 1950.
93. В. И. Пверонова, А. А. Кацнельсон, Кристаллография **8**, 463 (1963).
94. D. R. Chipman, A. Paskin, J. Appl. Phys. **30**, 1992 (1959).
95. Б. Я. Пинес, Р. И. Кузнецова, Физ. тв. тела **3**, 1475 (1961).
96. Б. Я. Пинес, Р. И. Кузнецова, Физ. тв. тела **4**, 1247 (1962).

97. Б. Я. Пинес, Р. И. Кузнецова, М. Ф. Дубовик, Физ. тв. тела **4**, 3409 (1962).
98. H. H. Atkinson, R. D. Lowde, Phil. Mag. **2**, 589 (1957).
99. B. E. Warren, Proc. of the 4th Conference on Carbon, 1960, стр. 351.
100. Y. Yoneda, K. Nishio, J. Phys. Soc. Japan **16**, 578 (1961).
101. G. Nagorsen, B. L. Averbach, J. Appl. Phys. **32**, 688 (1962).
102. H. H. Atkinson, R. E. Smallman, R. H. Westmacott, J. Appl. Phys. **30**, 646 (1959).
103. С. М. Астраханцев, Диссертация (Московский ин-т стали, 1958).
104. С. М. Астраханцев, Я. С. Уманский, Научн. докл. высшей школы (Металлургия) **3**, 226 (1958).
105. С. М. Астраханцев, Я. С. Уманский, Изв. вузов (Цветная металлургия), № 6, 115 (1958).
106. В. Л. Калихман, Я. С. Уманский, Изв. вузов (Физика), № 5, 162 (1960).
107. Г. М. Плавник, Б. М. Ровинский, Физ. тв. тела **2**, 1099 (1960).
108. С. М. Астраханцев, С. И. Громова, В. Л. Калихман, Я. С. Уманский, Металловед. и терм. обр. металлов, № 7, 52 (1961).
109. В. Л. Калихман, Я. С. Уманский, Н. В. Чириков, Физ. мет. и металловед. **11**, 314 (1961).
110. В. Л. Калихман, Я. С. Уманский, Физ. тв. тела **3**, 321 (1961).
111. B. S. Fraenkel, A. Halperin, E. Alexander, Phys. Rev. **105**, 1486 (1957).
112. А. П. Слущер, А. Н. Егоров, Приб. и тех. эксп., № 5, 89 (1959).
113. С. Н. Журков, В. И. Бетехтин, А. П. Слущер, Физ. мет. и металловед. **13**, 718 (1962).
114. R. L. Wild, W. T. Ogier, L. M. Richards, J. C. Nickel, J. Appl. Phys. **32**, 520 (1961).
115. R. L. Wild, W. T. Ogier, Bull. Amer. Phys. Soc. **4**, 264 (1959).
116. W. T. Ogier, R. L. Wild, L. M. Richards, Bull. Amer. Phys. Soc. **5**, 24 (1960).
117. M. Hart, A. R. Lang, Phys. Rev. Letts. **7**, 120 (1961).
118. K. Kambe, S. Miyake, Acta Crystallogr. **7**, 218 (1954).
119. S. Miyake, K. Kambe, Acta Crystallogr. **7**, 220 (1954).
120. K. Kambe, Acta Crystallogr. **7**, 777 (1954).
121. W. H. Robinson, R. Smoluchowski, J. of Appl. Phys. **30**, 617 (1959).
122. R. S. Williamson, I. Fankuchen, Rev. Sci. Instrum. **30**, 908 (1959).