

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РСФСР ПО ДЕЛАМ НАУКИ И ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физики твердого тела

ПРАКТИКУМ ПО СПЕЦИАЛЬНЫМ МЕТОДАМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИТИПОВ
ПО РЕНТГЕНОГРАММАМ ВРАЩЕНИЯ

Самара 1991

Составитель канд. физ.-мат. наук, асс. С.А. Нефедов
Отв. редактор канд. техн. наук, проф. А.А. Жирнов

Редактор - Г.В. Ильясова
Техн. редактор - О.Ю. Старцева
Корректор - Н.В. Голубева

Подписано в печать 17.09.91. Формат 60x84 1/16. Бумага белая оберточная. Печать оперативная. Объем 1,25 печ. л., 1,0 уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Заказ № 11. Бесплатно. Самарский госуниверситет, ул. акад. Павлова, 1. Отпечатано на РТИ МП "Оптима".

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИТИПОВ ПО РЕНТГЕНОГРАММАМ ВРАЩЕНИЯ

Цель работы - знакомство с широким классом низкосимметричных кристаллов (политипы) и освоение методов расшифровки их структуры.

1. Плотнейшие упаковки и политипизм

Политипизм как частный случай полиморфизма был открыт Баумгауэром в 1912 г. и вплоть до 1940 г. рассматривался как явление, присущее исключительно карбиду кремния. В настоящее время явление политипизма наблюдается в большом количестве веществ самого различного класса - полупроводниках, металлах, диэлектриках, среди чистых элементов и соединений. Политипные модификации образуются в результате роста из жидкой и газовой фазы, диффузионно контролируемых и бездиффузионных превращений (мартенситные политипы в металлических сплавах). В последние годы обнаружена корреляция между структурой политипов и некоторыми физическими свойствами [1, 2].

Классическое определение политипизма было сформулировано Верма и Кришна [3]: "Способность вещества кристаллизоваться в различных модификациях, в каждой из которых два параметра элементарной ячейки постоянны, в то время как третий изменяется кратно некоторому значению".

Из классической кристаллографии следует, что минимальным структурным элементом твердого тела должна быть элементарная ячейка, периодически повторяющаяся в трех измерениях. Новая общая теория строения и описания неорганических кристаллов была предложена Дорнбергер-Шифф в 1956 г. и названа "теория ОД - структур" [4]. Эта теория базируется на допущении, что структура кристаллов составлена из двумерных структурных элементов - слоев, т.е. находится в согласии со структурным критерием политипизма, приведенным выше. Порядок чередования таких слоев определяет симметрию решетки политипа.

В рамках более строгого подхода структуры, составленные из двумерных элементов (слоев), делятся на собственно политипы, имеющие дальний порядок в расположении слоев [5], и "одномерно разу-

порядоченные структуры", характеризующиеся ближним порядком в их расположении [6]. В ряде случаев "классические" политипы и одновременно разупорядоченные структуры могут рассматриваться как эквивалентные.

Рассмотрим плотнейшую укладку в одной плоскости сфер равного диаметра, центры которых обозначим символами А. Она образуется единственным способом (рис.1). Между тремя соседними шарами А возникают геометрически одинаковые пустоты В и С.

Трехмерная плотнейшая упаковка состоит из множества таких слоев, уложенных один на другой также по принципу плотнейшей упаковки. Для этого необходимо, чтобы следующий идентичный слой шаров, если его плотно уложить на слой А, занял пустоты либо типа В, либо типа С. Точно так же на слой В можно наложить слой в позиции С либо А, а на слой С - в позиции А либо В. Таким образом, любая последовательность слоев А, В и С, в которой ни один не повторяется подряд, характеризует возможный тип упаковки. С точки зрения степени заполнения пространства все эти типы упаковки эквивалентны.

Модель плотнейшей упаковки равновеликих жестких шаров удовлетворительно описывает структуру однокомпонентных металлических кристаллов (в силу насыщенности и раціональностности металлической связи). Для многокомпонентных политипов, а также политипов с иным видом связи элементарными структурными единицами являются плотноупакованные слои с другими элементами симметрии (рис.2).

В теории плотнейших упаковок рассматриваются возможные структуры при изменении количества слоев в элементарных ячейках, их симметрия и последовательность укладки. С увеличением числа слоев в элементарной ячейке N резко возрастает количество вариантов упаковки. Анализ возможных элементов симметрии в различных решетках показывает, что среди плотноупакованных структур возможны восемь пространственных групп (табл.1). Необходимо отметить, что таблица описывает структуры, состоящие из атомов одного сорта или же неупорядоченные структуры с беспорядочно перемешанными атомами разных сортов. В случае химических соединений симметрия понижается. Пространственной группой $Fm\bar{3}m$ обладает единственная трехслойная ПЦК структура, которую можно рассматривать как кубическую решетку с базисом или же как примитивную ромбоэдрическую с углом между элементарными векторами $\alpha = 60^\circ$. Остальные структуры относятся к гексагональной и тригональной (ромбоэдрической) сингониям.

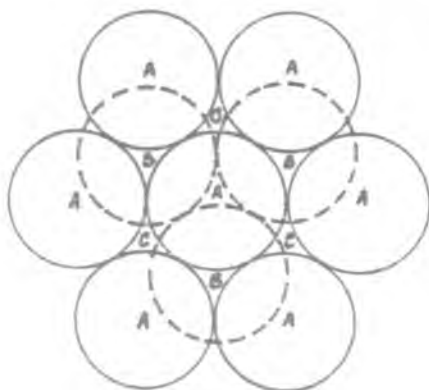


Рис. 1. Плотнейшая упаковка равновеликих шаров

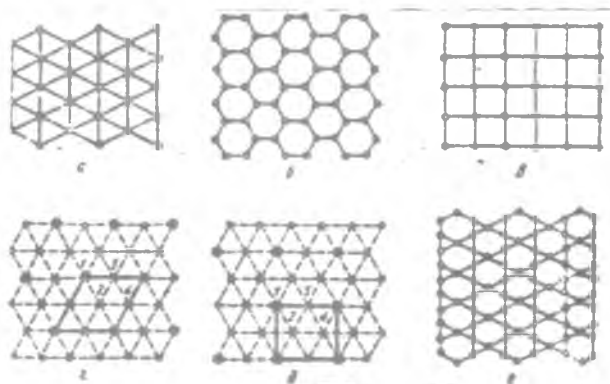


Рис. 2. Плотнупакованные плоские атомные сетки:
 а) 3^6 , б) 6^3 , в) 4^4 , г) Т-сетка, д) R-сетка,
 е) сетка Кагоме [5]

Таблица I

Пространственные группы многослойных плотноупакованных структур, состоящих из шаров одинакового размера, согласно Н.В.Белову [5]

Номер группы	Сингония	Международное обозначение
1	Тригональная	$P\bar{3}m\bar{1}$
2	То же	$P\bar{6}m2$
3	То же	$P\bar{3}m\bar{1}$
4	То же	$R\bar{3}m$
5	То же	$R\bar{3}m$
6	Гексагональная	$P6_3/mc$
7	То же	$P6_3/mmc$
8	Кубическая	$Fm\bar{3}m$

Для описания структуры политипов в настоящее время существует несколько видов условных обозначений. Общеизвестны классические обозначения плотноупакованных слоев типа А, В и С в модели жестких сфер. Хотя такие обозначения и описывают структуру полностью, они не отражают непосредственно симметрию решетки и являются громоздкими.

Обозначения Рамсделла состоят из числа, равного количеству слоев в элементарной ячейке, и буквы, указывающей на тип решетки (Н - гексагональная, R - ромбоэдрическая, Т - тригональная). Для различия структур с совпадающим типом решетки, числом слоев в элементарной ячейке и отличающихся только последовательностью укладки слоев, вводится подстрочный индекс. Наряду с компактностью обозначения Рамсделла позволяют описать политип с известной решеткой, но не определенной последовательностью слоев.

В обозначениях Белова-Эвальда-Ягодзински используются два символа: Н - слой в гексагональном положении и К - в кубическом. В первом случае слой находится в окружении слоев одного типа, например, ВАВ, во втором - различных, например, ВАС.

Обозначения Хэгга - последовательность знаков "+" и "-". Знаком "+" обозначается переход от одного слоя к последующему в порядке А→В→С→А (циклическая перестановка), а знаком "-" переход в последовательности А→С→В→А (антициклическая перестановка).

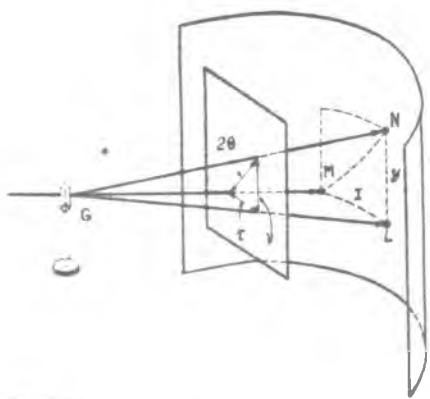


Рис.3. Координаты дифракционных максимумов на рентгенограмме вращения

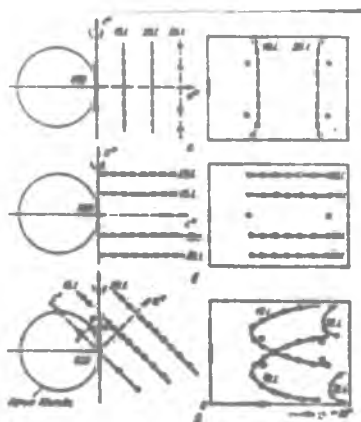


Рис.4. Распределение дифракционных пятен на рентгенограммах монокристаллических поли типов:

- а) ось вращения образца параллельна оси C^* ,
- б) ось вращения образца перпендикулярна оси C^* ,
- в) ось вращения образца составляет угол 45° с осью C^* обратной решетки гексагональной ячейки [5]

Цифры в числовом символе Жданова характеризуют количество последовательно расположенных знаков "+" и "-" из обозначений Хэгга. Символы Жданова наиболее удобны для характеристики структур поли-типов с большими периодами.

Например, одна и та же девятислойная структура ромбоздрической симметрии может быть обозначена:

по Рамсделлу	9R
в классических обозначениях	A B A B C B C A C
по Белову-Эвальду-Ягодзински	K K N K N N K N N
по Хэггу	+ + - + + - + + -
по Жданову	(21)3

2. Определение структуры политипа

Наиболее распространенным методом определения структуры политипов является съемка рентгенограмм вращения на цилиндрическую пленку. Рассмотрим расположение дифракционных пятен на такой рентгенограмме. Из рис.3 видно, что кристаллографическая плоскость будет 4 раза находиться в отражающем положении, когда нормаль к этой плоскости составляет с первичным лучом брэгговский угол θ , определяемый из уравнения Вульфа-Брэгга. В соответствии с этим на пленке возникнут 4 пятна, расположенные симметрично и, очевидно, имеющие одинаковую интенсивность. Таким образом, рентгенограмма вращения всегда обладает двумя взаимно перпендикулярными линиями симметрии и центром симметрии в точке их пересечения. Рентгенограмма будет тем богаче пятнами, чем больше размеры элементарной ячейки и чем ниже сингония кристалла.

Для характеристики направления отраженного луча используется совокупность двух углов, определяющих в отдельности горизонтальное и вертикальное смещение пятна относительно центра рентгенограммы.

На рис.3 первый из этих двух углов (MGL) обозначен через τ , а второй ($LG'N$) через ν . Связь между углами 2θ , τ , ν можно записать, если воспользоваться правилами сферической тригонометрии:

$$\cos 2\theta = \cos \nu \cdot \cos \tau, \quad (1)$$

где ν находится из соотношения

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{y}{R_k} = \frac{2y}{D_k} = \left| y = LN = h \right| = \frac{2h}{D_k},$$

$$\vartheta = \arctg (2h/D_k). \quad (2)$$

D_k - диаметр камеры. Очевидно, что

$$\tau = \frac{x}{R_k} = \frac{2x}{D_k} = \left| x = ML = l \right| = \frac{2l}{D_k}. \quad (3)$$

После подстановки (2) и (3) в (1) имеем:

$$\cos 2\theta = \cos \left(\arctg \frac{2h}{D_k} \right) \cos \frac{2l}{D_k} \quad (3a)$$

С учетом поправки на радиус образца ρ

$$\cos 2\theta = \cos \left(\arctg \frac{2h}{D_k} \right) \cos \left[\frac{2l - (\cos \frac{2l}{D_k} + 1)\rho}{D_k} \right]. \quad (4)$$

Воспользовавшись известным соотношением

$$1 - \cos 2\theta = 2 \sin^2 \theta,$$

из формулы Вульфа-Брэгга вычисляем межплоскостное расстояние

$$d_{hkl} = \frac{h\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (5)$$

Рассмотрим атомнокристаллическую решетку гексагональной плотноупакованной структуры (ГПУ). Выбрав в некотором узле такой решетки начало координат 000, проведем из этой точки вектора, перпендикулярные кристаллографическим плоскостям hkl с длиной $1/d_{hkl}$, т.е. осуществим процедуру построения обратной решетки. Действительно, совокупность точек на концах этих векторов образует обратную пространственную решетку. Она имеет ось симметрии шестого порядка и описывается примитивной гексагональной ячейкой с базисными векторами \vec{a}^* и \vec{b}^* , составляющими между собой угол 60° в отличие от угла 120° между осями \vec{a} и \vec{b} прямой атомной решетки.

Обратную решетку политипов удобнее всего рассматривать в гексагональных осях. Такую решетку можно представить как совокупность узловых рядов, параллельных оси C^* . При этом их следует разбить на два типа.

При вычислении структурного фактора плотноупакованных решеток узловые ряды, удовлетворяющие условию $h - k = 3n$ в обратной решетке подтипа, имеют тот же вид, что и для решетки ГПУ. В случае одномерного разупорядочения исходной плотноупакованной структуры плоскими дефектами узлы в таких рядах не деформируются.

Узловые ряды типа $h - k \neq 3n$ принято еще называть "структурно чувствительными рядами". При образовании решетки подтипа с числом плотноупакованных слоев в элементарной ячейке $N > 2$, что означает понижение симметрии решетки по сравнению с ГПУ, на этих узловых рядах появляются дополнительные узлы, число которых говорит о размере элементарной ячейки подтипа (числе плотноупакованных плоскостей в ней), а взаимное их расположение и распределение интенсивности - о симметрии этой кристаллической решетки. В случае одномерного разупорядочения исходной структуры плоскими дефектами, расположенными в плотноупакованных плоскостях совершенно хаотически или в какой-то мере упорядоченно (статистически закономерно), узлы в таких рядах изменяют форму - вытягиваются в направлении, параллельном оси C^* обратной решетки.

При вращении монокристалла вокруг оси C^* узловые ряды второго типа будут располагаться перпендикулярно экватору рентгенограммы. Если же вращение происходит вокруг оси, перпендикулярной C^* , например, оси \bar{a}^* - параллельно экватору. При произвольном расположении кристалла названные узловые ряды с постоянными индексами h и k и переменным l будут располагаться вдоль дугообразных кривых. Для расшифровки структуры подтипа, таким образом, нет необходимости ориентировать кристалл, т.к. при обороте его на 360° интересующие нас рефлексы выйдут на сферу отражения (рис.4).

Из всего сказанного выше вытекает следующий порядок полного расчета структуры подтипа:

- определение симметрии кристаллической решетки;
- расчет числа структурных слоев N и определение размеров элементарной ячейки;
- генерирование структурных моделей;
- вычисление относительной интенсивности рентгеновских рефлексов для выбранных моделей и сравнение ее с экспериментально наблюдаемой интенсивностью.

3. Определение симметрии кристаллической решетки

Структуры подтипов могут иметь гексагональную (H), тригона-

льную (Т) и ромбоэдрическую (R) симметрию. Рассмотрим рефлекс любого структурно чувствительного ряда, например, $10.l$ с точки зрения следующих отличительных признаков.

H - структуры. Рефлексы расположены симметрично относительно нулевого рефлекса. Распределение интенсивности также симметрично относительно нулевого узла (рис.5 а).

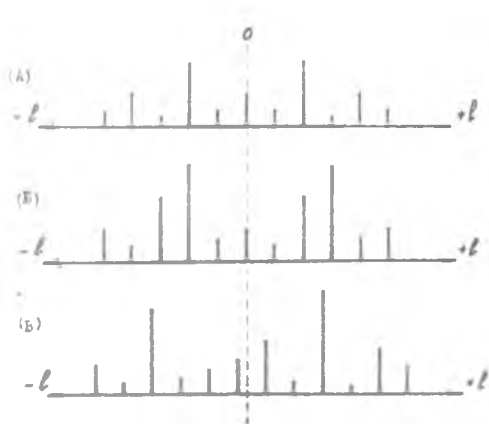


Рис.5. Диаграмма интенсивности пятен узлового ряда $10.l$ обратной решетки подтипа

- а) H - симметрия;
- б) Т - симметрия;
- в) R - симметрия

T - структура. Расположение рефлексов относительно нулевого симметричное, интенсивность же отражений повторяется с периодом, равным N : одинаковую интенсивность имеют рефлексы с номерами l и $l + Nn$ (n - целое) (рис.5 б).

R - структуры. За счет погасания отражений, у которых $h - k + l \neq 3n$, рефлексы расположены асимметрично относительно нулевого рефлекса. Кроме того, распределение интенсивности так же, как и в T - структуре, не имеет симметрии (рис.5 в).

Определив таким образом симметрию решетки, можно приступить к определению размеров элементарной ячейки. Будем анализировать узловой ряд $10.l$, помня, что аналогичные рассуждения справедливы для любого ряда типа $h - k \neq 3n$ (рис.6).

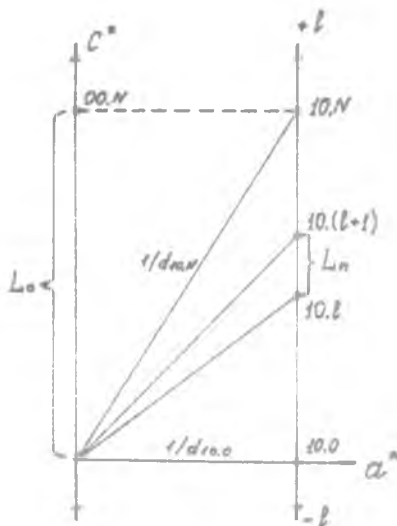


Рис.6. К определению размера элементарной ячейки (числа плотноупакованных слоев)

Вспользовавшись формулой для гексагональной решетки

$$1/d^2 = (4/3)(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2, \quad (6)$$

вычислим межплоскостные расстояния, равные для всех политипов, построенных на базе исходной 2H (ГЦУ) решетки с параметрами a и c .

$$d_{00.N} = d_{00.2}(2H) = \frac{c}{2} \quad (7)$$

$$d_{10.0} = d_{10.0}(2H) = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (8)$$

$$d_{10.N} = d_{10.2}(2H) = \frac{ac}{2} \sqrt{\frac{3}{3a^2 + c^2}} \quad (9)$$

Период повторяемости узлового ряда $10.l$ обозначим L_n . Из рис.6 очевидно:

$$L_0 = \sqrt{\left(\frac{1}{d_{10,N}}\right)^2 - \left(\frac{1}{d_{10,0}}\right)^2} = \frac{1}{d_{00,N}} = \frac{\lambda}{c} \quad (10)$$

Число слоев в элементарной ячейке политипа в случае H и T - решеток равно числу интервалов L_n между узлами ряда 10. ℓ на отрезке L_0 .

$$N = \frac{L_0}{L_n} \quad (11)$$

и утроенному числу интервалов L_n для R - решетки:

$$N = 3 \frac{L_0}{L_n} \quad (12)$$

Расстояние между рефлексами ряда 10. ℓ равно разнице между координатами соседних пятен $H_{10,\ell}$ и $H_{10,(\ell+1)}$:

$$L_n = H_{10,(\ell+1)} - H_{10,\ell} = \sqrt{\frac{1}{d_{10,(\ell+1)}^2} - \frac{1}{d_{10,\ell}^2}} = \sqrt{\frac{1}{d_{10,0}^2} - \frac{\ell^2}{d_{10,0}^2}} \quad (13)$$

Следовательно, задача вычисления размеров элементарной ячейки политипа сводится к определению межплоскостных расстояний для рефлексов ряда 10. ℓ , вычисления согласно (13) средней величины L_n и сопоставления последней с L_c по (11) или (12).

4. Генерация структурных моделей.

Как уже было сказано, задача определения базиса решетки политипа, а следовательно, координат атомов в элементарной ячейке, сводится к определению порядка укладки плотноупакованных плоскостей. Проблема генерации различных структурных моделей, имеющих одинаковый размер элементарной ячейки и отличающихся между собой лишь порядком укладки атомных слоев, представляет собой сложную комбинаторную задачу, поскольку число возможных вариантов укладки быстро возрастает с увеличением N [6]. С помощью простого метода в [7] получены варианты структур с $N \leq 12$. Упрощенный метод генерации большого (но не полного) класса моделей с $N \leq 20$ приведен в [8]. Оригинальный метод, основанный на машинном сравнении интенсивности нескольких сильных рефлексов рассчитываемых структурных моделей, обладающий высокой эффективностью при работе с большими N , предложен в [9].

Необходимые для выполнения настоящей работы структурные модели приведены в табл.2.

5. Вычисление относительной интенсивности рефлексов

В настоящее время кристаллическую структуру политипов исследуют с помощью дифракционных методов - электронографии и рентгеноструктурного анализа. Взаимное расположение и относительная интенсивность дифракционных рефлексов на электронограмме или рентгенограмме однозначно характеризуют структуру кристалла.

Известно, что отношение интенсивностей рефлексов (hkl) к интенсивности падающего пучка определяется уравнением

$$I/I_0 = K P \Phi(\theta) A(\theta, \mu) D(\theta) |F_{hkl}|^2, \quad (14)$$

где K - постоянная, в которую входят факторы, не отражаемые основными множителями уравнения,

P - множитель повторяемости, определяемый числом граней кристаллографической формы,

$\Phi(\theta)$ - угловой множитель, отражающий влияние брэгговского угла на интенсивность рефлекса:

$$\Phi(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (15)$$

где числитель пропорционален поляризаационному множителю, учитывающему явление частичной поляризации излучения в плоскости первичного и рассеянного лучей, а знаменатель представляет собой фактор Лоренца, учитывающий конечные размеры пучка и геометрию съемки.

$A(\theta, \mu)$ - абсорбционный множитель, являющийся функцией угла отражения и массового коэффициента поглощения,

$D(\theta)$ - температурный множитель (фактор Дебая-Валлера), учитывающий влияние на интенсивность тепловых колебаний атомов.

$|F_{hkl}|^2 = F_{hkl} F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ - структурный фактор, равный квадрату модуля структурной амплитуды, которая выражается следующим образом:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\pi [x_j h + y_j k + z_j l]}, \quad (16)$$

где x, y, z - координаты атомов в долях параметров решетки,

h, k, l - миллеровские индексы семейства отражающих плоскостей,

f_j - атомный фактор рассеяния, учитывающий разницу в интенсивности рассеяния на атомах различного сорта.

Таблица 2

Кол-во слоев	Обозначение структур			
	Рамсделла	Белова-Эвальда	Иданова	Классическое
2	2Н	ГГ	II	AB
3	3С	ККК	∞	ABC
4	4Н	КГКГ	22	ABAC
5	5Т	ГКККГ	4I	ABCAB
6	6Н	ГККГКК	33	ABCACB
6	6Т	КГГКГ	2II2	ABABAC
7	7Т ₁	КККГГГ	4III	ABCACAC
7	7Т ₂	КККГКГ	52	ABCABAC
7	7Т ₃	КГГКГГ	3I2I	ABCBCAC
8	8Н ₁	ГККГККК	44	ABCABACB
8	8Н ₂	КГГКГГГ	(2II) ₂	ABABACAC
8	8Т ₁	ГГГГКГК	2IIII2	ABABABCB
8	8Т ₂	ГГККККК	33II	ABABCACB
8	8Т ₃	ГКГГКГК	32I2	ABCBCACB
8	8Т ₄	ГКККККК	7I	ABACBACB
9	9Т ₁	ККККГККГ	63	ABCABCAC
9	9Т ₂	ГКККГГКК	323I	ABCBCACB
9	9Т ₃	ГГГГГККК	4IIIII	ABABABACB
9	9Т ₄	ККККГКГГ	52II	ABCABACAC
9	9Т ₅	КККГГКГКГ	4I22	ABCACABAC
9	9Т ₆	ГГГГКГГКК	3IIII2I	ABABACACB
9	9R	КГГКГГКГГ	(2I) ₃	ABABCBCAC
15	15R ₁	(КГГГГ) ₃	(2IIII) ₃	ABABABCBCACAC
15	15R ₂	(КГККГ) ₃	(23) ₃	ABCBCACBABCAC
18	18R ₁	(КГГККК) ₃	(5I) ₃	ABCABCABCACABCAC
18	18R ₂	(ГГГГКК) ₃	(3IIII) ₃	ABABCBCBCACACACB
18	18R ₃	(ГКККК) ₃	(42) ₃	ABCACBCACACABCACB

Суммирование производится по всем атомам элементарной ячейки.

Таким образом, в выражении для интенсивности рассеяния только один множитель - структурный фактор определяется расположением атомов в элементарной решетке, т.е. базисом.

В сплавах с атомным упорядочением в базисной плоскости элементарной ячейки находится не один, а несколько различных атомов в соответствии со стехиометрическим составом. В случае структуры Cu_2Al их четыре, а в случае карбида кремния - два. Поэтому для расчета структурного фактора можно воспользоваться выражением

$$F = F_A F_B, \quad (17)$$

где первый множитель представляет собой структурный фактор базисной плотноупакованной плоскости:

$$F_A = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i (kx_j + ky_j)}, \quad (18)$$

и суммирование ведется по всем n атомам, расположенным в этой плоскости, второй множитель - фазовый:

$$F_B = \sum_{j=1}^N e^{2\pi i \frac{p}{N} z_j} \quad (19)$$

учитывает смещение плоскостей относительно базисной плоскости, и суммирование ведется по всем N плотноупакованным плоскостям элементарной ячейки.

Учитывая принцип плотнейшей упаковки, из которого следует, что координаты атомов x и y могут принимать только значения 0, $1/3$ и $2/3$, а координата z - значения n/N , где n - номер плотноупакованного слоя, все атомы в плотноупакованной структуре можно разбить на три сорта с координатами

$$\begin{aligned} A &- (0, 0, p/N), \\ B &- (1/3, 2/3, q/N), \\ C &- (2/3, 1/3, r/N), \end{aligned}$$

где p, q, r - целые числа, соответствующие номерам слоев типа А, В, С в плотноупакованной структуре (за начало координат здесь выбран центр любого атома в слое А). Очевидно, $p + q + r = N$.

При вычислении структурного фактора политипов имеет смысл разоб-
раться подробнее два частных случая.

Для решеток неупорядоченных твердых растворов, а также соединений, содержащих атомы с близкими номерами в периодической таблице, атомный фактор рассеяния можно принять равным единице и опустить, а суммирование проводить отдельно по p, q, r :

$$S = \sum_p e^{2\pi i \frac{p\ell}{N}} + \sum_q e^{2\pi i \frac{k-k}{3}} e^{2\pi i \frac{q\ell}{N}} + \sum_r e^{2\pi i \frac{k-k}{3}} e^{2\pi i \frac{r\ell}{N}} \quad (20)$$

Из приведенного соотношения видно, что для рефлексов, удовлетворяющих условию $h - k = 3n$, амплитуда рассеяния будет отлична от нуля лишь для имеющих третий индекс, кратный N ($\ell = nN$), а именно:

$$S = \sum_j c_{\langle p \rangle} (2\pi i \ell_j / N) = N \cdot \quad (21)$$

Ясно, что отражения указанного типа нельзя использовать для установления структуры кристалла. Для анализа симметрии кристаллической решетки политипа подходят рефлексы типа $h - k \neq 3n$, т.е., например, узловые ряды типа $10.\ell$, $20.\ell$ и т.д.

Преобразуя выражение для структурной амплитуды по формулам Эйлера и умножая на комплексно сопряженную величину, получим для интенсивности:

$$S^2 = \left\{ \sum_p \cos 2\pi \frac{p\ell}{N} + \sum_q \cos 2\pi \left(\frac{k-k}{3} + \frac{q\ell}{N} \right) + \sum_r \cos 2\pi \left(\frac{k-k}{3} + \frac{r\ell}{N} \right) \right\}^2 + \left\{ \sum_p \sin 2\pi \frac{p\ell}{N} + \sum_q \sin 2\pi \left(\frac{k-k}{3} + \frac{q\ell}{N} \right) + \sum_r \sin 2\pi \left(\frac{k-k}{3} + \frac{r\ell}{N} \right) \right\}^2 \quad (22)$$

Записывая выражение для конкретного узлового ряда $10.\ell$ обратной решетки политипа и вводя для краткости обозначения

$$A = \sum_p \cos 2\pi \frac{p\ell}{N} + \sum_q \cos 2\pi \left(\frac{q\ell}{N} + \frac{1}{3} \right) + \sum_r \cos 2\pi \left(\frac{r\ell}{N} - \frac{1}{3} \right), \quad (23)$$

$$B = \sum_p \sin 2\pi \frac{p\ell}{N} + \sum_q \sin 2\pi \left(\frac{q\ell}{N} - \frac{1}{3} \right) + \sum_r \cos 2\pi \left(\frac{r\ell}{N} - \frac{1}{3} \right), \quad (24)$$

получим:

$$I_{10.\ell} \sim A^2 + B^2. \quad (25)$$

Для того, чтобы вычислить относительные интенсивности рефлексов узлового ряда $10.\bar{l}$ по данной формуле, достаточно знать последовательность плотноупакованных плоскостей А, В и С в элементарной ячейке политипа.

2) Для вычисления структурной амплитуды карбида кремния используется выражение

$$F_{hkl} = [f_{Si} + f_C \exp(i\pi m l)] \sum_{x,y,z} \exp[i2\pi(hx + ky + lz)] \quad (26)$$

где m — смещение атомов углерода по отношению к атомам кремния вдоль оси С атомно-кристаллической решетки. Эта величина постоянна для всех политипов SiC

$$m = \frac{3}{4} \cdot \frac{c}{N} \approx 1,888 \text{ \AA} \quad (27)$$

Следует заметить, что суммирование может проводиться по любой из атомных подсистем, т.е. по плотноупакованным плоскостям, состоящим только из атомов кремния или углерода.

После учета расположения атомов в плотноупакованной решетке общее выражение для структурной амплитуды:

$$F_{hkl} = (f_{Si} + f_C e^{i2\pi m l}) \left[P + Q e^{i2\pi \frac{(h-k)}{2}} + R e^{-i2\pi \frac{(h-k)}{2}} \right], \quad (28)$$

$$P = \sum_P e^{i2\pi \frac{Pl}{N}}; \quad Q = \sum_P e^{i2\pi \frac{Pl}{N}}; \quad R = \sum_P e^{i2\pi \frac{Pl}{N}}.$$

Переходя к интенсивности и записывая для ряда $10.\bar{l}$:

$$I \sim |F_{10.\bar{l}}|^2 = (f_{Si}^2 + f_C^2 + 2f_{Si} f_C \cos 2\pi m l) (A^2 + B^2). \quad (29)$$

Для ромбоэдрических политипов SiC выражение еще упрощается:

$$I_{10.\bar{l}} \sim (f_{Si}^2 + f_C^2 + 2f_{Si} f_C \cos 2\pi m l) \left[\left(\sum_P \cos 2\pi \frac{Pl}{N} \right)^2 + \left(\sum_P \sin 2\pi \frac{Pl}{N} \right)^2 \right] \quad (30)$$

При подстановке в формулу для интенсивности атомных амплитуд следует учитывать их зависимость от угла отражения (межплоскостное расстояние) — табл.3.

Таблица 3

$d, \text{Å}$	2.5	2.0	1.667	1.250	1.000	0.834	0.715	0.625
f_c	10.595	10.485	10.392	10.261	10.180	10.124	10.094	10.073
f_s	11.12	10.83	10.645	10.428	10.316	10.247	10.200	10.166

Вычисленная таким образом относительная интенсивность узлов ряда $10.l$ сравнивается с экспериментально полученной (на рентгенограмме и электронограмме). Для структур с небольшим N , как правило, достаточно визуального сравнения степени почернения с расчетом.

6. Порядок выполнения работы

1. Получив образец, отъюстировать его в камере вращения, зарядить камеру и поставить на съемку.

2. Проявив рентгенограмму, вычислить углы отражения и межплоскостные расстояния рефлексов одного из узловых рядов типа $h - k \neq 3n$.

3. Рассчитать L_h и, взяв L_k , вычислить L_n , установить число слоев в элементарной ячейке (на периоде повторяемости).

4. По расположению пятен ряда $10.l$ и их интенсивности относительно узла 10.0 определить симметрию решетки.

5. Найти в таблице варианты упаковки для решетки с данным N , вычислить для этих вариантов распределение интенсивности в ряду $10.l$.

6. Сравнивая рассчитанные интенсивности узлов $10.l$ с экспериментальными, сделать вывод о принадлежности решетки к одному из возможных типов упаковки.

Подробное рассмотрение метода съемки рентгенограмм вращения проводится в лабораторной работе № 1 данного курса.

7. Контрольные вопросы и задания

1. Дать формальное определение политипизма, объяснить его смысл.

2. Дать порядок перехода от одних обозначений политипов к другим, пояснить на примере.

3. Вывести формулы расчета рентгенограммы вращения.

4. Какие множители входят в выражение для интенсивности рентгеновского отражения?

5. Как можно представить обратную решетку структуры политипа? Пояснить упрощенной схемой.
6. Прямая и обратная ГПУ(2Н) - решетки, их базис.
7. Различия в распределении интенсивности рядов $10\bar{0}$ для H, T и K - структур.
8. Чем отличается процедура расчета структурного фактора для твердых растворов и соединений?
9. Звести формулу расчета структурного фактора для решеток неупорядоченных твердых растворов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вардимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 208с.
2. Исследование кристаллических свойств политипов карбида кремния/ Н.Д.Сорокин, Ю.М.Гаиров, В.Ф.Цветков, М.А.Чернов. Кристаллография. 1983. 28. Вып.5. С.910-914.
3. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 270с.
4. Durubergger - Schiff K Cu Order-Disorder Structures (OD-Structures) // Acta Crystallographica, 1956. 2, n7. P.593-601
5. Николин Б.И. Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах. Киев: Наукова думка, 1984. 240с.
6. Ighenas J.E. A formula for the number of closest packings of equal spheres having a given repeat period // Zeitschrift für Kristallographie 1921. 155. P. 121-127.
7. Белов Н.В. Структура зонных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 236с.
8. Inoue Z. A simplified method of generation layer sequences for S.C polytypes // Journ. of Mater. Science. 1982. 17. P 3129-3136
9. Николин Б.И., Бабкевич А.Ю. Расчет структуры кристаллов с многослойными решетками, содержащих хаотические дефекты упаковки/ АН УССР. Ин-т металлофизики, (Препринт). Киев, 1987.
10. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков В.А. Рентгенографический и электроннографический анализ металлов (приложения). М.: Металлургия, 1963. 92с.