

**РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ
ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ,
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

(методическое пособие для студентов и аспирантов)

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ

ВВЕДЕНИЕ	В.1 Общие замечания. Рентгеновские методы в представлении обратной решетки В.2 Рентгеновская техника в лаборатории. В.3 Порядок работы, правила безопасности.
РАБОТА №1	Качественный фазовый анализ при регистрации Дифракционной картины на пленку (дебаевский метод).
РАБОТА №2	Рентгеновская дифрактометрия 2.1 Качественный фазовый анализ с использованием структурной базы данных. 2.2 Анализ нанокристаллических и аморфных образцов. 2.3 Съемка монокристалла на автоматическом четырехкружном дифрактометре. Анализ структуры.
РАБОТА №3	Метод Лауэ. Определение ориентации монокристаллического образца. Моделирование лауэграмм на ПК.
РАБОТА №4	Метод качания. Определение периодов идентичности по рентгенограмме монокристалла. Индицирование рефлексов.
РАБОТА №5	Индивидуальное задание 5.1 Описание структуры 5.2 Моделирование структуры. Интерактивная программа MOLDRAW 5.3 Расчет интенсивностей линий на дебаеграмме
ЛИТЕРАТУРА	

АННОТАЦИЯ

Представлены описания пяти лабораторных работ, посвященных освоению первоначальных практических приемов рентгеновского дифракционного эксперимента. Предполагается, что основные понятия кристаллографии и рентгенографии получены ранее в рамках стандартной лекционной программы соответствующих специальностей МФТИ, МГУ или МИСиС.

Продолжительность практикума - 8 ÷ 10 занятий по 4÷6 часов.

ВВЕДЕНИЕ

В.1 Общие замечания. Дифракционные методы в представлении обратной решетки.

Рентгеновский дифракционный анализ возник как результат принципиальных открытий 1912 – 1913 гг. Как пишет М.Лауэ – «*Здесь оказались тесно связанными волновая теория рентгеновских лучей и атомистическая теория кристаллов – одно из тех поразительных событий, которые сообщают физике ее убедительную силу*». За этим последовало внезапное взаимодействие таких весьма развитых, но разнородных областей, как физическая оптика и классическая кристаллография. Темп исследований был чрезвычайно высок: так, уже в первые десять лет – к 1922 г были расшифрованы структуры более 40 чистых элементов и 100 неорганических фаз. Учтем при этом, что на стартовой позиции не были известны линейные масштабы – ни длины волн, ни параметры решеток. Именно в этот период были обеспечены структурные основы современной физики, химии и технологии конденсированных сред.

Для данного практикума полезно обратить внимание на своеобразную особенность рентгенографии, как экспериментального раздела – общепринятое «сосуществование» и взаимодействие рентгеновских методов разных уровней сложности в практике как исследовательских, так и промышленных лабораторий. Это означает, что «простейшие» схемы съемки, реализованные на начальных этапах – дебаевский, Лауэ, качания, гониометрия, – сохраняют необходимую роль в цепочке исследования и структурной аттестации наряду с автоматизированной техникой рентгеновской дифрактометрии. Соответственно, программа практикума предусматривает приобретение первоначальных навыков структурного анализа на базе рентгеновских дифракционных картин, полученных в различных схемах съемки.

При подготовке к выполнению работ полезно подчеркнуть специфику рентгеновского эксперимента в сравнении с дифракцией на линейной, либо двумерной решетке в оптическом диапазоне, известной со времен О.Френеля и Й.Фраунгофера. Рассеяние плоской (двумерной) волны на трехмерной трансляционной решетке создает новую ситуацию при наблюдении картины интерференции. В аналитической форме это проявляется в условиях Лауэ:

$$\begin{aligned}a \cdot (\cos(\alpha) - \cos(\alpha_0)) &= \lambda h \\b \cdot (\cos(\beta) - \cos(\beta_0)) &= \lambda k \\c \cdot (\cos(\gamma) - \cos(\gamma_0)) &= \lambda l \\ \cos^2(\alpha) + \cos^2(\beta) + \cos^2(\gamma) &= 1\end{aligned}$$

Видно, что задача «переопределена»: для трех неизвестных – направляющие косинусы дифрагированного луча – имеется система из четырех уравнений. В практическом плане это означает, что для получения дифракционной картины, кроме обычного

соотношения между длиной волны и периодом решетки, требуется специальная конфигурация источник излучения – образец. Именно по этой причине возникает терминология – методы рентгеноструктурного анализа. Каждый из этих методов (или схем) отличается именно практическим способом преодоления указанного основного противоречия при дифракционных исследованиях кристаллической структуры. Соответственно, отдельный метод делает доступной лишь свою специфическую часть структурных характеристик; полная реализация возможностей рентгеновского эксперимента базируется на сочетании результатов, добытых в разных схемах съемки.

Трактовка методов структурного анализа делается наглядной при использовании общего подхода, связанного с понятием обратной решетки и построений Эвальда. Рассмотрим графический образ дифракционного эксперимента в метрике обратного пространства. В общепринятых обозначениях система координат обратной решетки задается

$$\frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}; \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}; \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}$$

Соответственно, система плоскостей (hkl) отображается точкой с координатами G_{hkl} в обратном пространстве. Направление G_{hkl} в обратном пространстве параллельно нормали N_{hkl} к плоскости (hkl) в кристаллической решетке. Длина радиус-вектора для узла (hkl) вычисляется, как обратная величина межплоскостного расстояния $G_{hkl} = 1/d$. При этом вторые и все последующие порядки отражения от плоскости (hkl) располагаются в направлении радиус - вектора G_{hkl} на соответственно кратных расстояниях. В этой метрике весьма удобной оказывается векторная форма уравнения Вульфа – Брэгга. Если принимается для волновых векторов падающего и рассеянного монохроматического излучения $k_0 = k = 1/\lambda$, то условия дифракции записываются, как

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl}$$

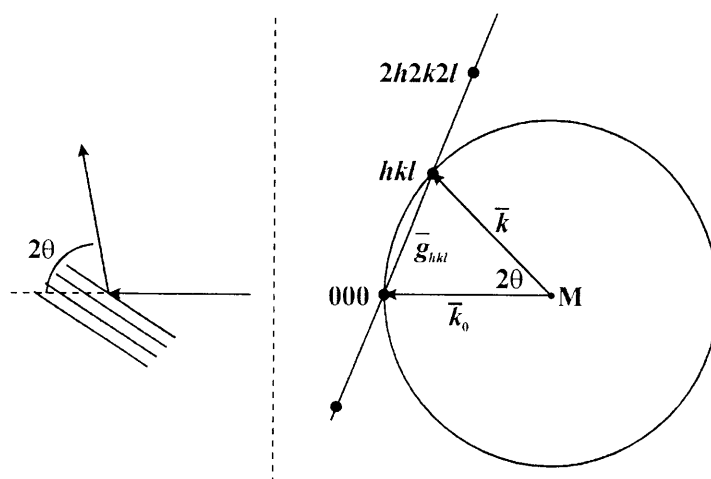


Рис. В.1.1 Построение Эвальда.

На рис В.1.1 представлен соответствующий векторный треугольник, впервые

рассмотренный П. Эвальдом. Волновой вектор падающего излучения k_0 оканчивается в начале координат $\langle 000 \rangle$ обратной решетки; угол между падающим и дифрагированным лучом обозначается, как 2θ . Видно, что тригонометрическое решение векторного треугольника M , (000) , (hkl) совпадает с уравнением дифракции в форме $2\sin\theta/\lambda = 1/d$, аналогичной известному $2d\sin\theta = \lambda$. Наглядно видно, что в масштабе рисунка любой узел обратной решетки, попадающий на окружность (на сферу отражения, «сферу Эвальда») может дать дифракционный максимум. Однако, верно и негативное утверждение: при произвольной монохроматической длине волны и произвольном угле падения на кристалл возможны лишь случайные эпизоды возникновения отдельных дифракционных максимумов.

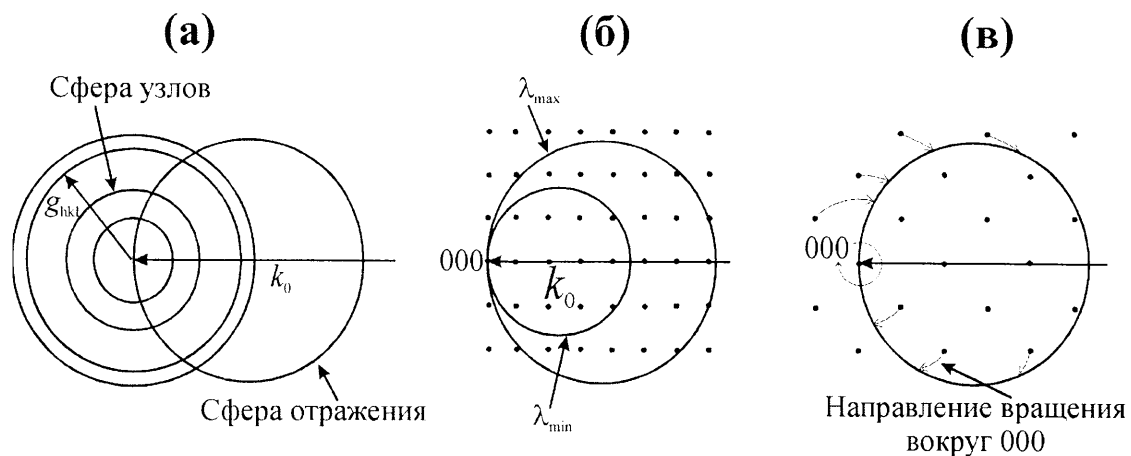


Рис. В.1.2 Графическая трактовка рентгеновской съемки.

Выбор экспериментального способа, обеспечивающего получение достаточно полной и информативной дифракционной картины от кристаллического материала и определяет различные схемы рентгеновской съемки. Рассмотрим графическую трактовку в обратном пространстве.

Дебаеграмма.

- Объект – поликристаллический шлиф или порошок;
- Излучение - монохроматическое.

В область первичного пучка попадает весьма большое количество беспорядочно ориентированных кристалликов. В обратном пространстве этому сопоставляются узлы обратной решетки hkl , которые воспроизводятся многократно на поверхности сферы с центром в $\langle 000 \rangle$, имеющей радиус $G_{hkl} = 1/d$. Таким образом, в совокупном обратном пространстве поликристалла изображается система концентрических сфер, каждая из которых отвечает определенному межплоскостному расстоянию. Этим создаются условия, когда пересечение со сферой отражения определяет возникновение дебаевских конусов дифракции (рис В.1.2а).

Лауэграммa.

- Объект – монокристалл;
- Излучение – полихроматическое (тормозной спектр).

Распределение длин волн спектра падающего пучка отображается, как область непрерывного набора сфер отражения. Каждый узел обратной решетки попавший в эту область «выбирает себе» подходящую длину волны, соответствующую условиям дифракционного максимума (рис В.1.2б).

Рентгенограмма вращения (качания).

- Объект – монокристалл;
- Излучение – монохроматическое;
- Движение – вращение образца во время съемки.

На (рис В.1.2в) показано, что дифракционные максимумы возникают не одновременно: они «вспыхивают» в ходе вращения кристалла по мере попадания отдельных узлов обратной решетки на сферу Эвальда.

В.2 Рентгеновская техника в лаборатории.

Стандартное оборудование рентгеноструктурной лаборатории включает рентгеновские генераторы, рентгеновские камеры, рентгеновские дифрактометры. Рентгеновский генератор серии УРС, ИРИС размещается в специальном помещении (боксе), рассчитан на электрическое питание двух рентгеновских трубок, имеет рабочий стол для установки рентгеновских камер с фоторегистратией. Рентгеновский дифрактометр серии ДРОН рассчитан на электрическое питание одной рентгеновской трубки, имеет рабочий стол для установки специального гониометра, обеспечивающего эксперимент с регистрацией на детектор излучения.

Рентгеновские трубки для структурного анализа серии БСВ с водоохлаждаемым анодом имеют два или четыре окна для выхода первичного пучка. Рабочие режимы работы рентгеновских трубок - ускоряющее напряжение до 60кВ, анодный ток до 30мА. Используемые аноды V, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Ag.

Рентгеновские камеры.

Существуют различные конструкции камер, предназначенных для технической регистрации дифракционной картины. Ниже приводятся общие характеристики основных конструкций, используемых в практикуме.

Все типы камер содержат коллиматор, узел установки образца, кассету с фотопленкой, механизм движения образца, устройства для отсчета углов поворота или наклона образца и управления узлами прибора, оптические системы освещения, наблюдения и юстировки образца.

Коллиматор совместно с фокусом рентгеновской трубки формирует рабочий пучок определенного направления и расходимости.

Узел установки образца обеспечивает закрепление образца и его центрировку. Используется либо гониометрическая головка, либо центрируемый держатель.

Гониометрическая головка (рис. В2.1) имеет две направляющие дуги со взаимно

перпендикулярными осями. В общем центре направляющих дуг устанавливается образец. В центрируемом держателе образец устанавливается на столбике, не имеющем наклонов.

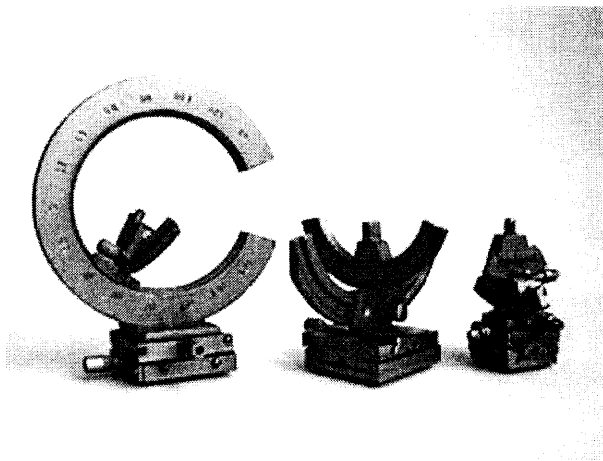


Рис. В.2.1 Гониометрические головки.

Рентгеновская камера типа РКУ-114 (рис. В2.2) предназначена для получения дебаеграмм. Диаметр кассеты близок к 114 мм, что соответствует коэффициенту 0.25 перехода от измеренной длины на пленке $2l$ в мм к углам θ в градусах. Камера имеет цилиндрический корпус, подставку с фиксирующими винтами, коллиматор с диафрагмой, ловушку с колпачком, держатель образца и приспособление для вращения образца вокруг своей оси. Образец устанавливается на центрируемый держатель так, чтобы при вращении не было биений в пучке. Образец может быть приготовлен либо набивкой порошка в тонкостенный стеклянный капилляр длиной 8-10 мм, либо наклеиванием порошка на стеклянную нить с помощью цапон-лака. Зарядка камеры пленкой производится в затемненной комнате при красном свете.

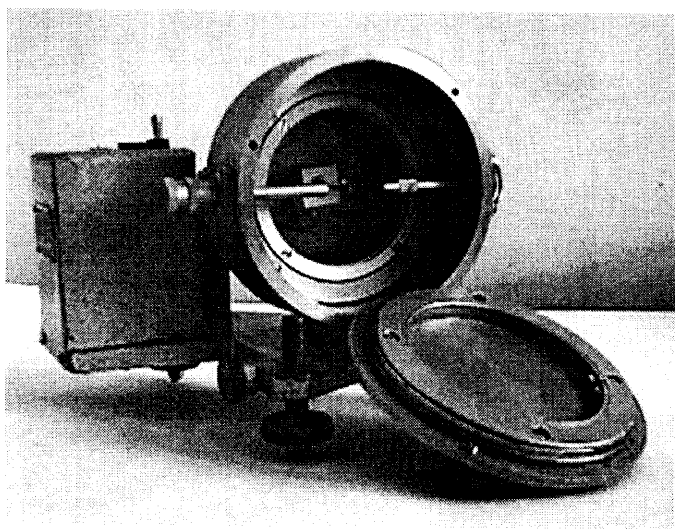


Рис. В2.2 Камера РКУ-114 для съемки дебаеграмм.

Рентгеновская камера типа РКСО (рис. В2.3) предназначена для получения рентгенограмм от неподвижного монокристалла в геометрии прямой или обратной съемки. Расстояние ось головки - плоскость кассеты составляет 40 мм. Съемка на

просвет (прямая съемка) позволяет получить на плоской кассете *лауэграмму*, на которой расположены рефлексы с $\theta = 0 - 20^\circ$. При съемке на отражение на плоской кассете с отверстием для диафрагмы регистрируются рефлексы с $\theta = 70 - 90^\circ$ (эпиграмма).

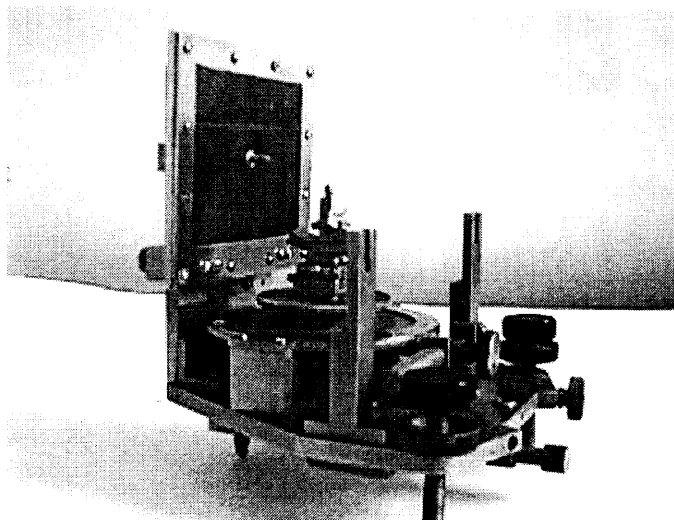


Рис. В2.3 Камера РКСО для съемки рентгенограмм по методу Лауэ.

Рентгеновская камера типа РКВ-86 (рис. В2.4) предназначена для получения рентгенограмм вращения в схемах Лауэ и качания. В камере предусмотрены плоские кассеты для лауэграмм - прямая и обратная. Расстояние «ось вращения - плоскость кассеты» равно 40 мм. Имеется цилиндрическая кассета диаметром 86 мм, соосная оси вращения. Диаметр кассеты позволяет использовать простой коэффициент $1/3$ при переходе от расстояния между симметричными рефлексами рентгенограмм к углам θ . На ось вращения устанавливаются гониометрические головки. В камере смонтирован механизм полного вращения или качания образца (осцилляции) с постоянной скоростью. Интервал качания может быть выбран равным 3, 6, 10 или 15° .

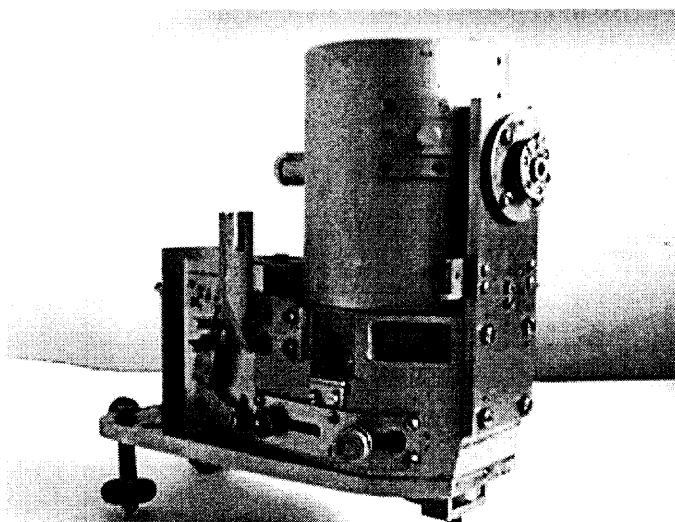


Рис. В2.4 Камера РКВ-86 для съемки рентгенограмм вращения и качания.

В.3 Порядок работы в рентгеновской лаборатории, правила безопасности.

Рентгеновские установки относятся к числу высоковольтных аппаратов, и на них распространяются все требования техники безопасности по эксплуатации высоковольт-ных установок. В рентгеновских установках часть аппаратуры находится под напряже-нием в 25-50 кВ и располагается в непосредственной близости от работающего.

К работе на рентгеновских установках допускаются лица:

1. Не моложе 18 лет.
2. Прошедшие медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний к работе с источниками ионизирующих излучений.
3. Изучившие правила безопасности эксплуатации установок на рабочем месте.
4. Изучившие правила пользования защитными средствами.
5. Прошедшие проверку знаний технической эксплуатации и правил техники безопасности электроустановок и получившие удостоверение о присвоении квалификационной группы по электробезопасности.
6. Прошедшие проверку знаний норм радиационной безопасности и основных санитарных правил.

Студенты не имеют права самостоятельной работы. Им разрешается находиться в помещении с рентгеновскими установками **только совместно с преподавателем**, не более чем 2-3 студента на одного преподавателя. Работать на рентгеновской установке разрешено не менее чем двоим экспериментаторам. **Одному человеку работать на рентгеновской установке запрещается.**

При работе на рентгеновской установке **опасно для жизни** касаться: верхней стеклянной части рентгеновской трубки, цоколя рентгеновской трубки, цоколя соединяющего кабеля, всех деталей высоковольтных установок, находящихся под защитой.

Рентгеновские лучи разрушающе действуют на организм человека, поэтому при всех предварительных работах рентгеновская установка должна быть выключена. При установке рентгеновской камеры человек оказывается в зоне действия рентгеновского излучения, поэтому он должен действовать так, чтобы прямое излучение не попадало ни на одну часть его тела.

Применяйте специальные защитные экраны из свинцового стекла и просвинцованной резины.

Запрещается одновременная установка нескольких камер при работающей трубке. Неработающие окна трубки закрываются специальными свинцовыми шторками.

РАБОТА № 1

Качественный фазовый анализ при регистрации дифракционной картины поликристалла на пленку (дебаяевский метод).

Общие замечания

Аттестация структуры по рентгенограмме поликристаллического материала является весьма распространенной задачей для научных и прикладных лабораторий. В наименовании схемы используются либо имена авторов – “метод Дебая-Шеррера”, либо тип образца – “метод порошка”. Метод применяется для анализа различных материалов, удобен для определения их структурных характеристик и фазового состава.

Суть метода в сжатом описании:

- объектом служит микрокристаллический агрегат – проволочка, шлиф, порошок внутри трубочки, либо накатанный на стеклянный капилляр;
- используется излучение линейчатого спектра рентгеновской трубки;
- регистрация на пленку, как правило, в цилиндрической камере.

Особенностью оптической схемы в данном случае является дифракция монохроматической плоской волны на большом числе беспорядочно ориентированных микрокристалликов находящихся в зоне первичного коллимированного пучка. Геометрию рассеяния удобно пояснить в принятых терминах обратной решетки и построения Эвальда.

В обратном пространстве поликристаллическому объекту рассеяния сопоставляется набор разориентированных обратных решеток, с идентичной метрикой и общим началом координат. Это означает, что каждый узел (hkl), присутствующий в обратном пространстве объекта “размывается” по сферической поверхности с центром в (000). Равномерность покрытия сферы точками определяется характеристиками образца - количеством (размерами) зерен и статистикой распределения их ориентаций в рассеивающем объеме. В дифракционном эксперименте задана длина волны, то-есть диаметр сферы отражения. Тогда выполнение условия Вульфа-Брэгга

$$2d\sin(\theta) = \lambda \quad [1.1]$$

для данного межплоскостного расстояния d определяет пересечение сферы данного узла со сферой отражения и угол раствора 4θ для конической поверхности дифрагированных лучей. В реальном пространстве этот (дебаяевский) конус исходит из вершины на образце, а пересечение его с цилиндрической поверхностью пленки соответствует дифракционной линии на рентгенограмме (см. рис 1.1).

Форма и особенности дифракционных линий

Первичными экспериментальными параметрами при обработке дебаеграмм являются дифракционные углы и относительные интенсивности линий.

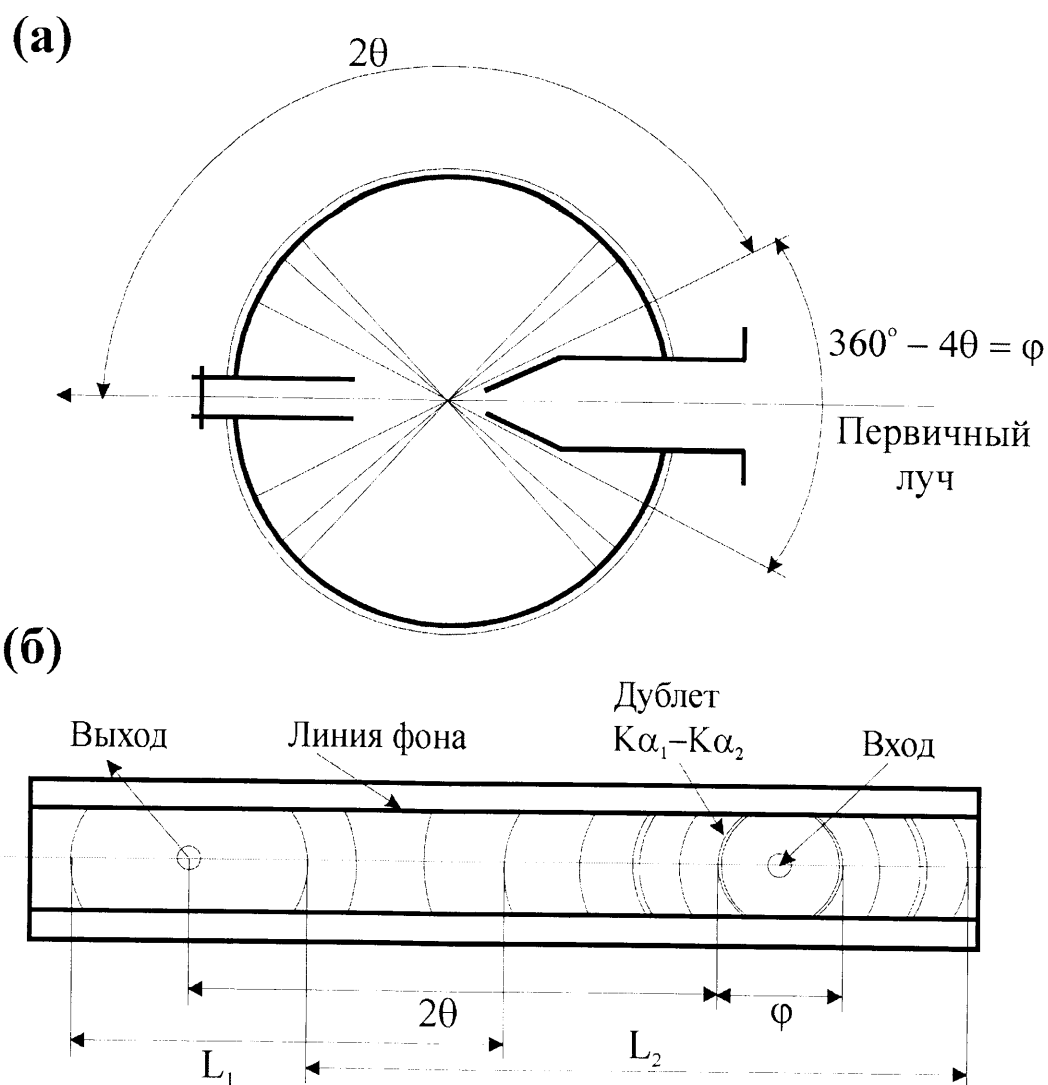


Рис. 1.1 .Асимметричная закладка пленки при съемке дебаграмм.

(а) – расположение пленки в камере; (б) схема промера.

В обычной рентгеновской камере пленка располагается по внутренней цилиндрической поверхности. Пленку можно заложить симметрично, т.е. отверстие вырезается посередине для выходного коллиматора. Более распространен асимметричный способ: вырезаются два отверстия – для коллиматора на входе и ловушки на выходе рентгеновских лучей (см. рис. 1.1).

В конфигурации рентгеновских камер приняты стандартные диаметры внутренней цилиндрической поверхности - 57.3 мм, либо 86 мм, либо 114.7 мм. Это удобно для простейших измерений; например для пленки, полученной в камере РКУ-114 диаметр дебаевского кольца, измеренный в миллиметрах, соответствует без пересчета углу 4θ в градусах. При этом, доступная при измерениях “вручную” положения или ширины линий погрешность в 0.2 мм дает ошибку примерно 10–20 угловых минут.

При получении дебаграмм используются линейчатые спектры излучения от стандартных рентгеновских трубок. Для структурного анализа материал анода определяет возможности анализа дифракционных спектров. От длины волны используемой К-серии зависят углы дифракции на снимке, а особенности вторичного

излучения от образца влияют на качество рентгенограммы.

Набор применяемых анодов трубок ограничен десятью технически важными металлами - ванадий, титан, хром, железо, кобальт, никель, медь, молибден, серебро, вольфрам, золото. Длины волн К-серий для самых распространенных анодов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1 Длины волн наиболее распространенных анодов

Анод	α_1 (Å)	α_2 (Å)	α_{cp} (Å)	β (Å)
Железо	1.93597	1.93991	1.93728	1.75653
Медь	1.54051	1.54433	1.54178	1.39217
Молибден	0.70926	1.71354	0.71069	0.63225
Серебро	0.55936	0.56378	0.56083	0.49701

Излучение обычной рентгеновской трубки содержит непрерывный спектр, как фон, на котором выделяются α - и β - компоненты К-серии анода. В условиях съемки дебаграмм монохроматизация излучения, как правило не применяется. Практически, поместив на передней диафрагме камеры тонкую металлическую фольгу можно эффективно улучшить контраст линий. При этом атомный номер для β - фильтра должен быть на единицу меньше, чем у материала анода. Например, если анод трубки – Cu, фильтр – Ni, если анод - Co, фильтр - Fe, и т.п. При правильном подборе толщины фольги заметно снижается фон от коротковолновой части сплошного спектра и отсутствуют β - линии на пленке.

Если рентгенограмма получена в нефiltroванном излучении можно, путем расчета выделить β - составляющие дифракционного спектра на снимке. Пусть для данного анода соотношение длин волн $\lambda(\beta)/\lambda(\alpha) = f$. Тогда для интенсивной, предположительно α -, линии с известным дифракционным углом θ_1 , можно определить ожидаемое расположение θ_2 более слабой соответствующей β - линии, если использовать соотношение:

$$\sin(\theta_1) = f \times \sin(\theta_2) \quad [1.2]$$

Характерной особенностью дебаграммы является заметное возрастание разрешающей способности снимка при увеличении дифракционного угла. Дифференцирование выражения (1.1) определяет чувствительность положения или ширины линии от угла по закону котангенса:

$$\Delta d = -\Delta\theta \times \operatorname{ctg}(\theta) \quad [1.3]$$

Наглядным следствием этого является расщепление дублета $K_{\alpha 1-\alpha 2}$, которое фиксируется при возрастании угла $\theta > 45^\circ$ на рентгенограмме хорошо кристаллизованного образца. Наоборот, для несовершенной структуры соотношение (1.3) определяет существенное размытие линий на больших углах, которое служит

признаком вариаций химического состава, либо высокого уровня внутренних напряжений в образце.

Пример рентгенограммы. Задача индирования дифракционных линий.

Стартовой процедурой при обработке дебаграмм является измерение углового положения линий и фиксация их относительной интенсивности в произвольной, например десятибалльной, шкале. Далее, если необходимо, отделяются β - линии по схеме, изложенной выше. На следующем этапе, для остальных линий, уравнение (1.1) используется при вычислении набора d – межплоскостных расстояний, характеризующих данный образец. Эти данные после промера рентгенограммы вносятся в типовую табл. 1.2.

Собственно говоря, этим набором (включающим соответствующие интенсивности и дифракционные углы) и ограничивается совокупность первичных данных при структурной аттестации образца по дебаграмме. Все дальнейшие действия по расшифровке, либо фазовой идентификации материала выходят за рамки начальной “безмодельной” стадии. При этом, выбранный путь обработки полученных данных зависит от степени исходной информации относительно структуры образца. Однако всегда работа с рентгенограммой поликристалла строится по схеме принятого термина “trial and error”, а не как решение обратной задачи дифракции. Необходимыми этапами поэтому являются поиск и проверка вариантов структуры материала по положениям и интенсивностям линий.

В качестве одного из крайних случаев, допускающих расшифровку, в практикуме предусматривается обработка рентгенограмм кристаллов с кубической решеткой.

а) Определение индексов линий на рентгенограмме кубического кристалла.

Основой расчета является использование квадратичной формы, связывающей межплоскостное расстояние d и индексы линии h, k, l в кубической решетке:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad [1.4]$$

Из этого следует простая зависимость, связывающая синусы дифракционных углов:

$$\sin^2(\theta_2)/\sin^2(\theta_1) = \sum h_2^2 / \sum h_1^2 \quad [1.5]$$

Иначе говоря, по результатам промера рентгенограммы кубического кристалла для всех линий (hkl) соответствующие значения $\sin^2\theta$ связаны между собой общим делителем, равным

$$\sin^2(\theta_{100}) = (\lambda/2a)^2 \quad [1.6]$$

Таблица 1.2 Измерение и расчет дебаегранмы порошка CaO.

N п/п	I _{отн}	I	θ	Sin θ	Sin θ_{β}	Sin ² θ	Sin ² θ (100)	Σ $h^2+k^2+l^2$	d, Å	hkl	α/β	a, Å
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	6	32.2	16.1	0.277		0.077	0.026	3	2.780	111	α	
2	1	33.8	16.9	0.291		0.085			2.652	200	β	
3	10	37.5	18.75	0.321	0.290	0.103		4	2.398	200	α	
4	1	48.6	24.3	0.412		0.169			1.873	220	β	
5	9	54.0	27.0	0.454	0.411	0.206		8	1.698	220	α	
6	6	64.2	32.1	0.531	0.480	0.282		11	1.451	311	α	
7	6	67.6	33.8	0.556	0.503	0.310		12	1.386	222	α	
8	4	79.8	39.9	0.642	0.579	0.412		16	1.202	400	α	
9	5	88.6	44.3	0.698	0.631	0.488		19	1.104	331	α	
10	7	91.6	45.8	0.717	0.647	0.514		20	1.0753	420	α	
11	7	103.5	51.75	0.785	0.709	0.617		24	0.9816	422	α	
12	6	112.6	56.3	0.832	0.751	0.692		27	0.9266	511	α	
13	6	129.8	64.9	0.906	0.818	0.820		32	0.8506	440	α_1	4.8117
14	3	130.5	65.25	0.908		0.825		32	0.8503	440	α_2	4.8100
15	7	142.6	71.3	0.947	0.855	0.897		35	0.8132	531	α_1	4.8109
16	5	143.5	71.75	0.950		0.902		35	0.8131	531	α_2	4.8104
17	10	147.8	73.9	0.961	0.868	0.923		36	0.8017	600	α_1	4.8102
18	8	148.8	74.4	0.963		0.928		36	0.8017	600	α_2	4.8102

Итак, процедура индирования линии требует проведения нескольких пробных расчетов. Сначала какой-либо характерной сильной линии на малых углах приписываются простейшие индексы (типа 100, 110, 111 и т.д.) и вычисляется (по [1.6]) предполагаемый общий делитель, деление на него для каждого $\sin^2 \theta$ может соответствовать сумме квадратов синусов $h^2 + k^2 + l^2$. При успешном завершении одного из пробных расчетов весь набор дифракционных линий будет проиндирован. На этом этапе по известным значениям межплоскостных расстояний рассчитывается параметр кубической решетки

$$a = d \times \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad [1.7]$$

В соответствии с (1.3) для получения более точных значений параметра решетки a обычно используются линии на больших углах θ , либо, при необходимости можно применить приемы с построением экстраполяционных кривых.

Указанная методика позволяет идентифицировать материал образца путем сравнения с табличными данными. В рассмотренном случае успешного индирования

рентгенограммы материала с кубической структурой следует произвести также анализ системы индексов линий для определения решетки Браве. Известно, что условия существования отражений для непримитивных решеток записываются, как:

$$\begin{array}{ll} h + k + l = 2n & \text{для объемноцентрированной решетки I} \\ h + k = 2n, k + l = 2n, h + l = 2n & \text{для гранецентрированной решетки F} \end{array}$$

Сводные данные для кубической системы, приведенные на рис. 1.2, позволяют сделать необходимый выбор для исследуемого образца.

б) Идентификация фазы путем сравнения со структурной базой данных

Для структур, не относящихся к кубической сингонии, индентификация линий на дебаеграмме путем использования свойств простых квадратичных форм заметно усложняется и в ряде случаев оказывается практически нецелесообразным.

Например, уже при понижении симметрии до тетрагональной, число линий заметно возрастает, а их взаимное расположение зависит от соотношения параметров решетки c/a в соответствии с $1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$. Для тетрагональной и гексагональной сингонии в литературе имеется описание расчетных и графических приемов расшифровки [1, 2]; очевидно, что в случае низших сингоний задача еще более усложняется. Поэтому в реальных условиях набор межплоскостных расстояний и интенсивностей, полученный в эксперименте, обычно сопоставляется со справочными данными для известных веществ. Естественно, что этот путь совершенно необходим для многофазных композиций.

В настоящее время наиболее полными и точными являются базы данных PDF-1 и PDF-2, сформированные международным центром ICPDS (International Centrum for Powder Diffraction Spectra). Базы представлены в компьютерной форме и содержат более, чем 50000 стандартных карточек. Систематика карточек основана на ежегодной публикации эталонов по мере их исследования. На рис. 1.3 приведен образец карточки ICPDS - ASTM.

Отметим, что при решении задачи о фазовом составе сравнение табличных и экспериментальных данных следует начинать с линий, имеющих большую интенсивность. Совпадение всех сильных линий в расчетной таблице и на карточке предполагаемой структуры есть необходимое условие для первоначального суждения о возможности выбора данного варианта. Соответственно, при сложном фазовом составе расшифровка компонентов требует последовательного повторения стандартной процедуры сравнения.

Пример. Измерение и расчет дебаеграммы образца СаО с ГЦК структурой

Измеряем расстояние между двумя симметричными линиями; точка в середине диаметра определяет начало отсчета от выхода первичного пучка. Далее промеряются последовательно все линии на дебаеграмме.

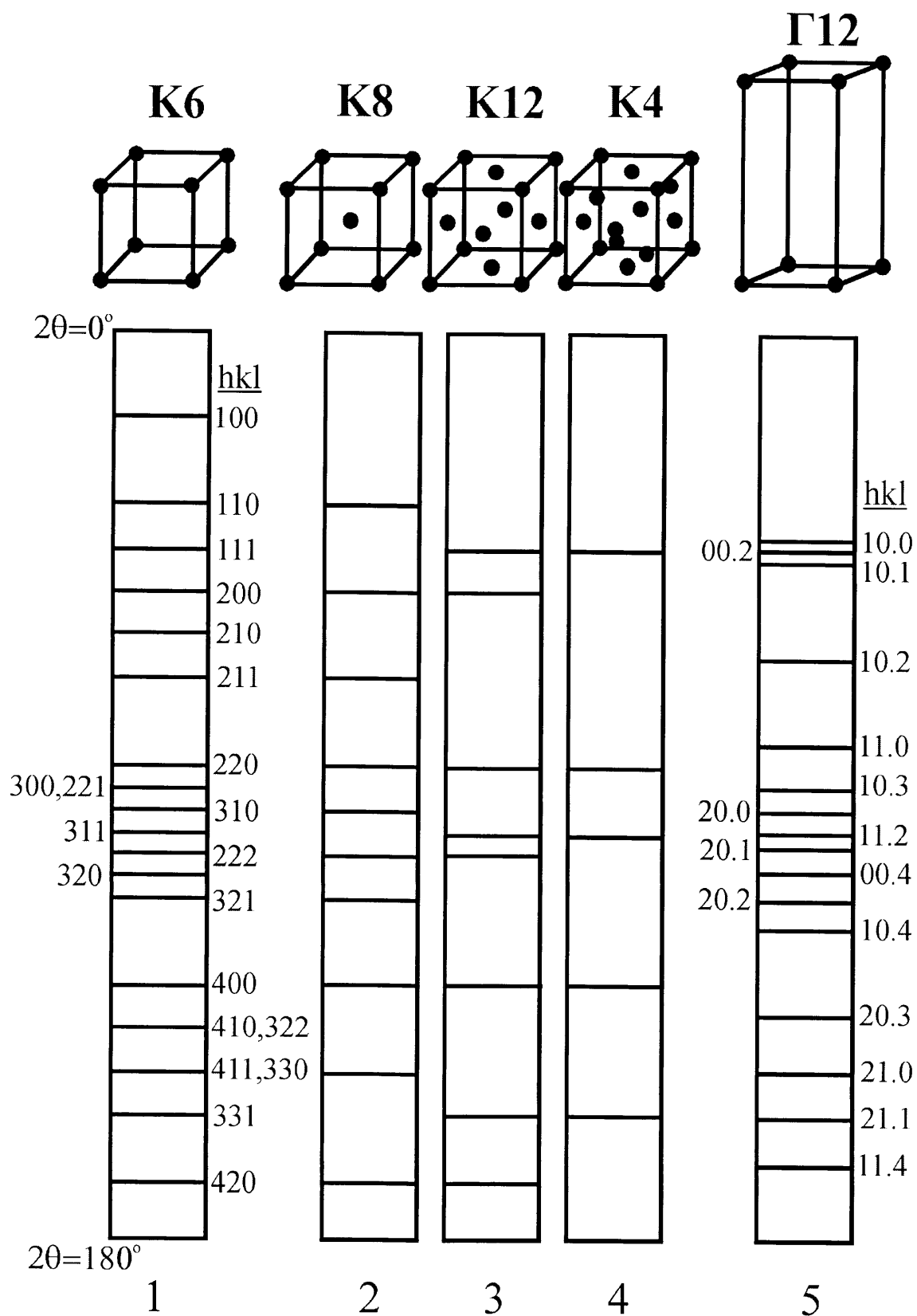


Рис. 1.2 Схемы рентгенограмм веществ с различными решетками.
(1-примитивная кубическая, 2-ОЦК, 3-ГЦК, 4-структура алмаза)

Результаты измерения вместе с оценкой интенсивности по десятибалльной шкале заносятся в табл. 1.2. Для камеры РКУ-114 расстояние в мм от начала отсчета равно величине угла 2θ в градусах. Записываются значения дифракционных углов θ , а также $\sin\theta$ и $\sin^2\theta$.

CaO					d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Oxide					2.777	36	111			
Lime, syn					2.4059	100	200			
					1.7009	54	220			
Rad. CuK α_1 λ 1.540598 Filter Mono. d-sp Diff.					1.4505	16	311			
Cut off 17.7 Int. Diffractometer I/I_{cor}					1.3888	16	222			
Ref. McMurdie, H. Et al., <i>Powder Diffraction Journal</i> , 1 266 (1986)					1.2026	6	400			
Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)					1.1037	6	331			
A 4.81059(9) b c A C					1.0758	16	420			
α β γ Z 4 mp					0.9819	12	422			
D_x 3.35 D_m SS/FOM F13 = 145.8(0069,13)					0.9257	6	511			
					0.8504	6	440			
Color Colorless					0.8131	10	531			
Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 25.3°. CAS#: 1305-78-8. The sample was prepared from calcium hydroxide obtained from Fisher Scientific Co., Fair Lawn, New Jersey, USA, by heating it to 925° overnight. It was kept under a stream of dry N ₂ during data collection. References to earlier patterns will be found in reference 4. $\sigma(I_{\text{obs}}) = 2$. The structure was determined by Oftedal (1). NaCl structure. Halite group, periclase subgroup. Tungsten used as internal standart. PSC: cF8. To replace 4-777 (2). Structure reference: 1. Oftedal, I., <i>Z. Phys Chem</i> . See following card					0.8018	16	600			

Рис. 1.3 Образец карточки ICPDS - ASTM.

Съемка рентгенограммы производилась на нефiltroванном Cu K α излучении. Поэтому следующим этапом будет выделение α – линий. Для излучения медного анода соотношение длин волн в K-серии соответствует $0.903 = 1.3922 / 1.5418$. Этот коэффициент использован для $\sin\theta$ самых сильных линий и найдены две мало интенсивные α – линии (см табл).

Для всех α – линий вычисляются значения d – межплоскостных расстояний.

Следующий этап – определение индексов линий. Исходя из предположения о кубической структуре, первой сильной линии приписываются индексы (111). Соответствующий $\sin^2\theta$ делим на 3 (сумма квадратов индексов) и получаем значение предполагаемого общего делителя $\sin^2\theta_{100} = 0.026$. Теперь для каждой линии экспериментальное значение $\sin^2\theta$ делим на 0.026. Если получен набор значений, близких к целым числам, задача решена, образец имеет кубическую структуру и делается вывод об индексах (hkl) для каждого отражения.

Далее, анализ систематических погасаний позволяет установить решетку Браве для данного материала. Из представленной таблицы видно, что для всех рефлексов

выполняется условие ГЦК: индексы линии либо все четные, либо все нечетные. Тем самым, структура соответствует гранецентрированной решетке Браве кубической сингонии.

Заключительный этап – вычисление постоянной решетки. Для обеспечения большей точности используются три расщепленных дублета $K_{\alpha1-\alpha2}$ на больших углах дифракции. В приведенном примере результат по линии (600) дает значение $a = 6 \cdot 0.8017 = 4.8102 \approx 4.810 \text{ \AA}$. Погрешность измерения параметра решетки составляет 0.001 \AA для расчета по линиям с большими углами.

Полученные результаты сравниваем с литературными данными. В картотеке ICPSD окислу CaO соответствует карточка 37-1497 (см. рис 1.3).

РАБОТА № 2

Рентгеновская дифрактометрия.

Принцип метода

Исходная конфигурация прибора была реализована в классических экспериментах В.Г. и В.Л. Брэггов на ионизационном спектрометре. Современные рентгеновские дифрактометры, естественно, отличаются высоким уровнем компьютерного управления, однако сохраняют принципы исходной оптической схемы.

Кратко: исторический парадокс. Известно, что природа рентгеновских лучей до экспериментов Лауэ-Брэггов оставалась невыясненной. При этом, Брэгг-старший (В. Г.) первоначально придерживался корпускулярной модели и соответственно соорудил прибор, чтобы частицы, отраженные от кристалла под разными углами, регистрировались ионизационной камерой на вращающемся столике. В ходе экспериментов подтвердилась волновая версия X-лучей, была найдена форма основного уравнения, и в итоге Нобелевская премия 1915 года была присуждена авторам с формулировкой: “за важный вклад в изучение структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей”.

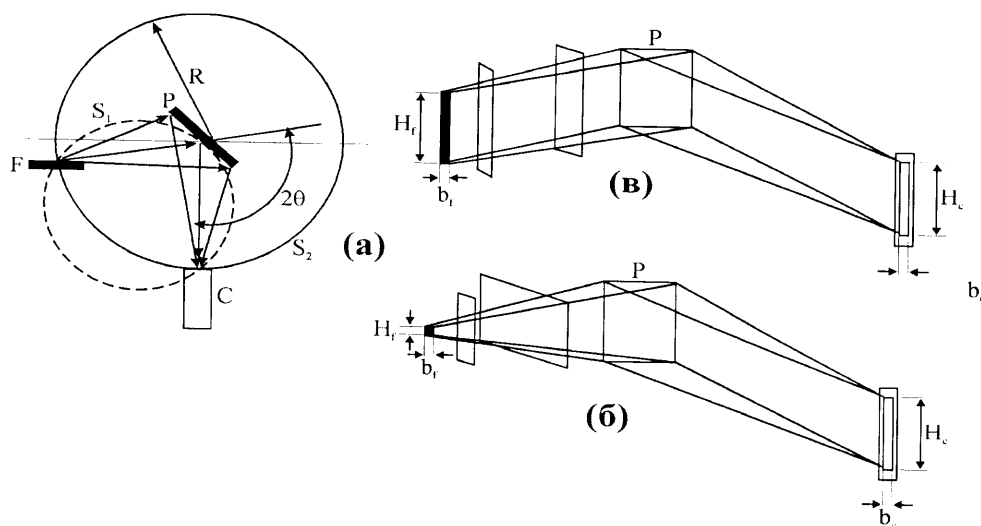


Рис. 2.1 Рентгенооптическая схема дифрактометра с фокусировкой по Брэггу-Брентано
(а) – ход лучей в плоскости фокусировки; (б) – случай короткой проекции фокуса;
(в) – случай линейчатой проекции фокуса

Оптическая схема рентгеновского дифрактометра приведена на рис. 2.1. Основой эксперимента является гониометрическое устройство, установленное на столе аппарата перед окном рентгеновской трубки. Гониометр выполняет необходимые повороты образца и детектора на заданные углы. Исходная юстировка прибора обеспечивает попадание первичного пучка на оптический центр прибора - в точку пересечения всех активных осей вращения гониометра. В качестве образца можно использовать проволочку, крошку, пластинку либо порошок в специальной кювете. Образец размещается в держателе Р на оси первичного пучка. Первичный пучок, выходящий из окна рентгеновской трубки проходит через систему щелей S_1 и S_2 на входе гониометра и попадает на образец. Дифрагированные лучи, ограничиваются

щелями на входе детектора.

Для регистрации используются кристаллический сцинтилляционный счетчик с фотоумножителем, либо линейный детектор на базе пропорционального газового счетчика.

Эффективность регистрации обеспечивается геометрической конфигурацией прибора, рассчитанной на фокусировку в схеме Брэгга-Брентано. Это означает, что точечный фокус трубки, центр плоскости образца входная щель счетчика находятся на одной окружности, (см. рис. 2.1).

Дифрактограмма поликристаллического материала.

Основная подготовительная стадия – юстировка образца на столике гониометра. Предварительная съемка дебаеграмм может потребоваться только для проверки образца на размер зерна: в случае грубозернистого порошка либо текстурованного шлифа дифракционная линия оказывается “рваной” и соотношения интенсивностей искажаются.

Кинематическая схема прибора позволяет производить съемку при заданных - независимых либо взаимосвязанных - вращениях образца и счетчика. Для плоских образцов практически используется режим связанного движения – угловые скорости вращения детектора и образца вокруг общей оси соотносятся, как два к одному. На рис. 2.2 представлена схема съемки в виде построения Эвальда.

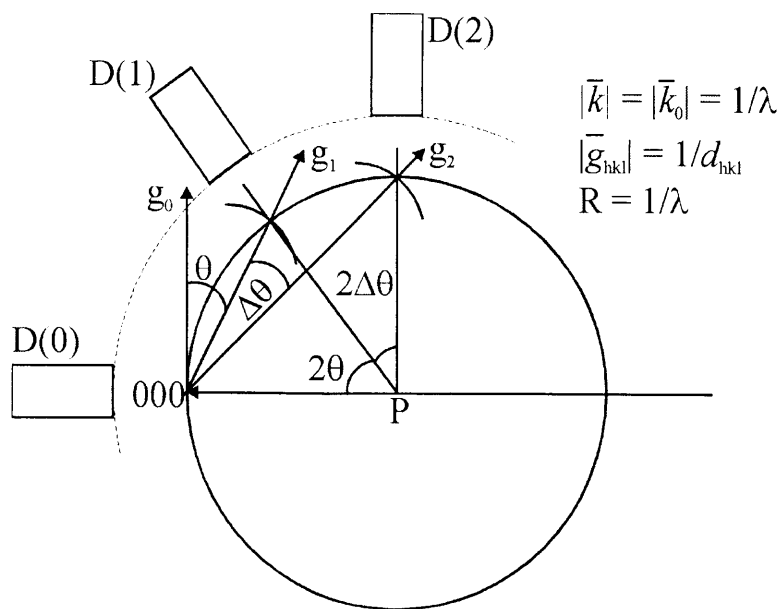


Рис. 2.2 Построение Эвальда для дифрактометрии плоского поликристаллического образца

$\mathbf{g}(0)$ – вектор нормали к поверхности образца в начальном положении съемки;

$\mathbf{g}(1), \mathbf{g}(2)$ – положения нормали к поверхности после поворотов образца;

$D(0)$ – положение счетчика в исходной позиции сцепки;

$D(1), D(2)$ – положения счетчика после поворотов образца

Видно, что в терминах обратного пространства логика связанного движения образца и счетчика соответствует измерениям интенсивностей вдоль некоторого радиус-вектора \mathbf{g} , соответствующего нормали к поверхности образца. Действительно, как следует из построения, повороту образца на угол θ отвечает угол 2θ поворота счетчика. В этом построении Эвальда для дифрактометра счетчик выступает в качестве нульмерного детектора в обратном пространстве, поскольку измеряет интенсивность в точке пересечения вектора \mathbf{G} со сферой отражения. Видно, что вращение поликристаллического образца “в сцепке” со счетчиком позволяет получить требуемый полный набор дифракционных линий, доступный для используемой длины волны излучения. При этом для каждой дифракционной линии обеспечены стандартные геометрические условия измерений интегральных интенсивностей

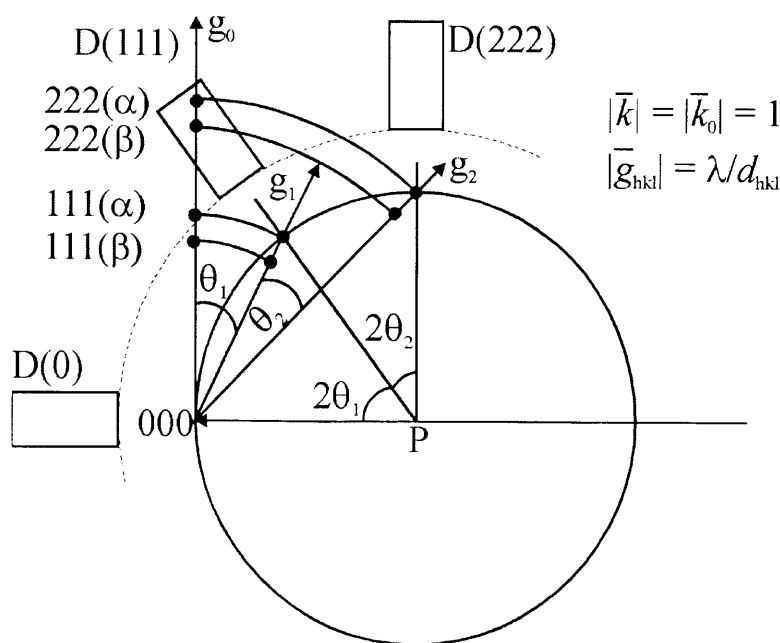


Рис. 2.3 Построение Эвальда для дифрактометрии монокристаллического образца

$\mathbf{g}(0)$ – положение вектора \mathbf{g}_{111} в начальной позиции сцепки;

$D(0)$ – положение счетчика в начальной позиции;

$\mathbf{g}(1)$ – положения вектора \mathbf{g}_{111} при регистрации рефлекса (111);

$\mathbf{g}(2)$ – положения вектора \mathbf{g}_{111} при регистрации рефлекса (222);

Дифрактограмма монокристалла.

На начальной стадии всегда проводятся предварительные съемки и детальная геометрическая проработка эксперимента, основанная на согласовании заданных кристаллографических осей с осями прибора. Так, для минимальной задачи – регистрация одного дифракционного максимума (hkl) – необходимо сначала определить ориентацию образца и затем выставить данную кристаллографическую плоскость параллельно главной оси гониометра. Далее требуется согласовать начальные положения образца и счетчика. Как показано на рис. 2.3, если детектор находится в позиции $D(0)$ – вдоль оси первичного пучка, то положение нормали должно соответствовать позиции $G(0)$ - перпендикулярно пучку. В этой конфигурации

сцепки можно регистрировать для выбранной кристаллографической плоскости (hkl) все порядки отражения. Следующей по уровню сложности задачей могут быть измерения для серии рефлексов. В этом случае исходная юстировка кристалла требует, например, совмещения конкретного узлового ряда $[mnp]$ с осью гониометра. В этой установке набор рефлексов, принадлежащих к данной зональной плоскости обратной решетки, в принципе доступен для записи дифрактограмм. Переход от одного рефлекса к другому в принципе достигается при варьировании параметров сцепки *образец – счетчик*.

Обратим внимание, что в построении рис. 2.3 применяется удобная в практической дифрактометрии масштабная сетка :

$$|k| = |k_0| = 1$$

$$|G_{hkl}| = \lambda / d_{hkl}$$

В этой сетке каждый узел обратной решетки расщеплен на спектральные компоненты либо даже “размыт” вдоль радиус-вектора, если излучение не монохроматическое. Такой масштаб может облегчить интерпретацию картины дифракции, регистрируемой для реального кристалла, особенно при наличии двойников, сателлитов и т.п. в ближайших окрестностях основного узла.

2.1 Качественный фазовый анализ с использованием структурной базы данных

Общие замечания

Качественный дифракционный анализ в схеме дифрактометрии является эффективным современным методом идентификации фаз в однофазных и многофазных системах.

При фазовом анализе дифрактометры обладают рядом преимуществ перед камерами с фотографической регистрацией. Важными достоинствами метода являются чувствительность и точность в измерении структурных параметров, экспрессность, а также возможность аттестации без разрушения образца, при малых исследуемых его количествах. Среди параметров, доступных для точных измерений дифракционных линий, можно выделить:

- угол дифракции,
- интенсивность (площадь линии),
- профиль линии,
- ширина на половине высоты (“полуширина” линии),
- коррекция фона,
- разделение перекрывающихся пиков.

Существенно, что инструментальные возможности современного дифрактометра находятся в согласии с техническим оформлением справочных структурных данных.

Надежность практической идентификации фаз повышается за счет процедуры сравнения на мониторе: штрих – диаграммы выбранных эталонов из базы данных последовательно воспроизводятся на экране в координатах дифрактограммы исследуемого образца.

Автоматическое компьютерное оснащение современного дифрактометра позволяет быстро и успешно производить сопоставление экспериментальных результатов с развитой электронной базой данных, включающих более 50000 известных структур.

Стандартная задача качественного фазового анализа сводится к определению набора экспериментальных значений межплоскостных расстояний в решетке и относительных интенсивностей дифракционных линий. Если химический состав образца задан, то далее проводится сопоставление их с известными значениями из литературы или из современной базы данных о структурах и диаграммах состояний. Определение фазового состава при недостаточно установленном химическом составе становится индивидуальной задачей и требует привлечения других методов (качественный химический или рентгеноспектральный анализ). В этом случае неоднозначность определения может быть связана с тем, что изоструктурные вещества могут давать близкие рентгенограммы, мало различающиеся по межплоскостным расстояниям и интенсивностям.

Подготовка образцов

Для реализации преимуществ дифрактометрии необходима тщательная подготовка образцов, чтобы устранить источники возможных ошибок. Иногда приходится добавлять в исследуемый образец аморфный наполнитель для уменьшения влияния текстуры. Во всех случаях образцу обеспечивается плоская поверхность, при съемке происходит фокусировка дифракционных линий в схеме Брэгга - Брентано; вследствие одновременного вращения образца и счетчика для регистрируемой линии сохраняется необходимое равенство углов между первичным и отраженным лучами и поверхностью образца. Запись дифракционной картины на мониторе автоматически регистрируется в виде отдельного файла при использовании специального пакета программ.

Пример - получение и расшифровка дифрактограммы порошкового образца

1. Образец готовится путем заполнения специальной кюветы. Порошки, в случае вертикальной установки образца в держателе, приходится смешивать со смазкой, чтобы образец не высыпался при съемке. Обычная смазка (аморфная) не должна давать собственных дифракционных линий. Массивные образцы в виде шлифа или фольги крепятся в кювете на небольшой кусочек пластилина. В этом случае нужно внимательно следить за тем, чтобы пластилин не попал в зону первичного пучка. Это приведет к появлению избыточных отражений.
2. Выбирается режим съемки (интервал углов, шаг, время экспозиции в каждой точке).
3. Образец устанавливается в специальном держателе на дифрактометре (в присутствии преподавателя).

4. Задается выбранный режим съемки в виде командного файла:

- **edm z1** (z1 - название командного файла)
- **Edit sample**
- **Title** (характеристика образца)
- **Name** (название файла, в котором будут записаны результаты съемки)
- **Start** (начальный угол съемки)
- **End** (конечный угол съемки)
- **Step** (шаг)
- **Time** (экспозиция - длительность съемки в каждой точке для точечного детектора или длительность съемки углового интервала в 16° для позиционно - чувствительного детектора)
- в качестве остальных условий используются значения:
Psi=0
Mode - Scan
Type - Std
Plot - No
Peak - No
- Для введения всех данных нажимаем **Enter**
- **Enter**
- **Esc**
- **Q - Quit**

5. Задается команда выполнения созданного файла:

- **dcm Z1**
- **Reset goniometer** - N(по умолчанию)
- **Use PCD** - Y(по умолчанию)
- **Enter your choice** - U(по умолчанию)
- **Please ENTER when ready** - (Enter)

6. ☐ ☐ Открываем заслонку пучка. Начинается регистрация дифрактограммы.

7. По окончании съемки пучок закрывается. Полученный спектр хранится в файле с расширением *.RAW.

8. Обработка полученного спектра проводится по программе EVA. Программа содержит много возможностей, в каждом конкретном случае выбирается необходимая их часть:

- проводится сглаживание колебаний фона (команда smooth с минимальным шагом),
- вычитается фон (команда back, вычитание фона может быть автоматическим или в интерактивном режиме),
- отмечаются положения пиков (команда peaks), корректируются в интерактивном режиме добавлением нужных клавиш “+” и убиранием лишних клавиш “-”,
- спектр после вычитания фона записывается в файл (с расширением .dif),
- делается распечатка межплоскостных расстояний и интенсивностей

дифракционных линий.

9. Расшифровка.

а) Если известен элементный состав образца, то для расшифровки полученного спектра в автоматическом режиме используются сведения из базы данных DCPDS (программа SEARCH). Порядок действий:

- Input file - набирается название файла с расширением .dif,
- Option file - создается файл, устанавливающий данные для поиска, например, z1,
- вводятся химические элементы, входящие в состав образца,
- устанавливается число ответов, результат сохраняется в файле с расширением .lst,

устанавливаются следующие значения:

2 θ -offset: 0.03,

d-offset: 0.2% (это примерно 2 единицы в 3 знаке),

criterion: 1- поиск стандарта по нескольким линиям,

3- для поиска 2 или 3 фаз с большим количеством линий,

penalty: от 0 до 255, 1 или 2 - спектр снят плохо, 3 - для минералов,

которые сняты корректно, высокие значения (100 и выше)-

спектр снят хорошо и/или образец имеет много линий.

Обычно мы ставим 8.

Subfiles: для неорганических соединений Organics и Organics minerals

закрашивается в красный цвет, все остальное остается зеленым.

По окончании автоматического поиска спектр вызывается на экран по программе EVA , результат - по команде Test.

б) Если есть предварительные данные по предполагаемому фазовому составу образца, то можно воспользоваться программой MAINT для составления перечня всех возможных фаз с указанием номеров стандартов в картотеке JCPDS.

- **Search data base by Formulae** (Enter),
- **Concole** (пробел - высвечивается printer - Enter),
- высвечивается таблица элементов, отмечаем нужные элементы, фиксируя их клавишей “+” (зеленый цвет элемента соответствует его обязательному наличию в искомом соединении, белый - возможному присутствию). Отмена ошибочно нажатого элемента производится пробелом.

После набора всех нужных элементов - Enter. При этом распечатывается список имеющихся в картотеке номеров карточек, соответствующих химическим элементам и их соединениям.

Систематика карточек основана на ежегодной публикации эталонов по мере их исследования, номер карточек - двойной: первые цифры - номер бокса, остальные через тире - порядковый номер в боксе. Программа MAINT позволяет вывести на экран и распечатать содержание карточек.

После окончания печати списка стандартов на экран вызывается .raw файл - спектр по программе EVA, а по команде Matsch последовательно проверяются интересующие нас фазы.

в) Если имеются только литературные структурные данные о фазах данной системы, пока не внесенные в базу данных, сравниваются межплоскостные расстояния и интенсивности линий по полученной распечатке результатов эксперимента. Окончательный результат фазового анализа может быть представлен в виде распечатки межплоскостных расстояний и интенсивностей с указанием для каждой линии соответствующих литературных данных.

2.2 Анализ нанокристаллических и аморфных образцов

Рассеяние аморфной фазой.

Принцип метода

Схема рентгеновской дифрактометрии полностью адекватна задачам идентификации аморфных, стеклообразных состояний и определения их структурных характеристик. Рассеяние рентгеновских лучей аморфным материалом прежде всего характеризуется отсутствием острых дифракционных максимумов; вместо этого возникают специфические диффузные гало (по природе своей сходные с характерным ореолом, видимым вокруг полной луны в зимнюю морозную ночь). Форма интерференционных максимумов определяется тем, что аморфное вещество - металлическое стекло, аморфный полупроводник и т.д. - характеризуется определенным ближним порядком в расположении атомов. В такой фазе отсутствует дальний порядок, но нет и стохастического беспорядка во взаимном расположении атомов: вокруг каждого атома имеется заполненная другими атомами “оболочка” - координационная сфера. В таком описании основными параметрами, определяющими характер интерференционной картины, являются радиус координационной сферы и координационное число (или количество атомов в каждой координационной сфере).

Для описания структуры аморфных материалов используют радиальную функцию межатомных расстояний $W(R)$ и функцию радиального распределения атомов $\rho(R)$. Рассмотрим физический смысл этих функций.

Пусть система из N атомов занимает объем V . В реальном твердом теле атомы не могут находиться на произвольном расстоянии друг от друга. Нахождение некоторого атома в какой-либо точке объема V зависит от того, в какой точке находится другой атом. Такая вероятностная связь между взаимным расположением атомов описывается функцией $W(R_1, R_2)$, которая в общем случае зависит от шести координат рассматриваемой пары атомов. Вероятность обнаружить атом 2 в сферическом слое $4\pi R^2 dR$ на расстоянии от R до $R+dR$ от центра атома 1 равна

$$dP(R) = W(R) \times (4\pi R^2 dR) / V$$

Функция $W(R)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\frac{1}{V} \int W(R) 4\pi R^2 dR = 1$$

выражающему тот факт, что сумма вероятностей нахождения данного атома на всех возможных расстояниях от фиксированного расстояния равна единице.

Если в указанном слое находится dN атомов, то число атомов в единице объема этого слоя определится формулой

$$\rho = dN / 4\pi R^2 dR$$

Функцию межатомных расстояний $W(R)$ межатомных расстояний можно записать как

$$W(R) = \rho(R) / \rho_0$$

где ρ_0 - среднее число атомов в единице объема.

Уравнение для связи между интенсивностью рассеяния рентгеновских лучей $I(S)$ и функцией межатомных расстояний $W(R)$ было получено Дебаем.

$$I(S) = NF^2 \left\{ 1 + \frac{N}{V} \int 4\pi R^2 [W(R) - 1] \frac{\sin(SR)}{SR} dR \right\}$$

где F - функция когерентного рассеяния атома, $S = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$, θ - угол рассеяния, λ - длина волны.

Таким образом, зная экспериментальные значения интенсивности рассеяния $I(S)$, можно вычислить функцию межатомных расстояний. Однако при анализе структуры аморфных материалов чаще используют функцию $G(R)$, описывающую число атомов, находящихся в шаровом слое между R до $R+dR$ (т.е. в определенной координационной сфере)

$$G(R) = 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_0] = 4\pi R^2 \Delta\rho$$

(ρ_0 - среднее по образцу число атомов в единице объема). Здесь R интерпретируется как радиус координационной сферы.

В реальном эксперименте полученная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей должна быть скорректирована с учетом комптоновского рассеяния, абсорбционного и поляризационного факторов. Таким образом удастся получить зависимость структурного фактора от векторов дифракции. Значение R_1 , определяемое из положения первого максимума структурного фактора, близка к величине кратчайшего межатомного расстояния для расплавов металлов, кристаллизующихся в типичные металлические структуры. Сравнение рассчитанных значений R_1 и межплоскостных

расстояний для первой линии d_1 дает

$$R_1 = 1.23d_1 = 1.23\lambda / 2\sin(\theta_{1\max})$$

$\theta_{1\max}$ здесь - угловое положение первого диффузного максимума. Ширина и высота максимумов определяют степень упорядоченности в расположении атомов.

Для получения значений координационных радиусов и координационных чисел (количества атомов в каждой координационной сфере) строят функцию радиального распределения атомов (ФРР). Положения максимумов ФРР непосредственно определяют радиус координационной сферы. По площади под максимумом рассчитывают среднее число атомов в координационной сфере.

Пример: структура аморфного сплава Cu-Ti-Zr

1. На полученной рентгенограмме от аморфного образца (без кристаллической фазы) проводится первичная обработка спектра (рис. 2.2.1).
2. Проводится сглаживание и вычитание фона, как было показано ранее в разделе 2.1.
3. Определяем положение первого диффузного максимума - 40.35° .
4. По приведенной формуле определяем кратчайшие расстояния между атомами 2.74\AA .

Дифракционный анализ нанокристаллических объектов: размер зерна менее 50 нм.

Принцип метода

Известно, что в обычном эксперименте с дифракционной решеткой в оптическом диапазоне угловая ширина максимума зависит от линейного размера объекта, т.е. числа штрихов решетки, участвующих в рассеянии. Аналогичным образом, рентгеновская дифракционная картина кристаллического материала в принципе чувствительна к линейным размерам области когерентного рассеяния (блока мозаики, зерна и т.д.). В терминах задачи об интерференционной функции Лауэ размер узла обратной решетки (а, следовательно, полуширина максимума) определяется как обратная величина размера кристалла в соответствующем направлении.

В аналитическом описании рассмотрим простейший случай рассеяния на кристалле в форме параллелепипеда, ребра которого параллельны векторам решетки a , b , c и имеют размеры $L_a = M_1a$, $L_b = M_2b$, $L_c = M_3c$. Положение рассеивающего атома в кристалле задается $r_{nmp,j} = r_{nmp} + r_j$, здесь

$$r_{nmp} = ma + nb + pc,$$

а вектор r_j в виде

$$r_j = x_ja + y_jb + z_jc$$

где x_j, y_j, z_j - относительные координаты j -го атома в элементарной ячейке.

“Комплексная амплитуда” луча, рассеиваемого j -м атомом $[mnp]$ ячейки определяется выражением

$$E_{эл} \cdot f_j \cdot \exp(2\pi i / \lambda) \cdot (r_{mnp, j}, s - s_0)$$

Здесь вектор рассеяния $s - s_0 = \xi a^* + \eta b^* + \zeta c^*$, где a^*, b^*, c^* - параметры обратной решетки. Суммируя амплитуды рассеяния по всем атомам кристалла, получим комплексную амплитуду результирующей волны:

$$E_k = E_{эл} \cdot \Phi \cdot F,$$

где

$$\Phi = \sum_{m=0}^{M_1-1} \sum_{n=0}^{M_2-1} \sum_{p=0}^{M_3-1} \exp(2\pi i / \lambda) (r_{mnp}, s - s_0)$$

называется интерференционной функцией Лауэ,

$$F = \sum_j^M f_j \exp(2\pi i / \lambda) (r_j, s - s_0)$$

структурная амплитуда (рассеяние одной элементарной ячейкой). Далее записывается интенсивность луча, рассеянного в направлении s

$$\begin{aligned} I_k &= (c / 8\pi) \cdot |E_k|^2 \\ &= (c / 8\pi) \cdot |E_{эл}|^2 \cdot |F(\xi\eta\zeta)|^2 \cdot |\Phi(\xi\eta\zeta)|^2 \\ &= I_{эл} \cdot |F(\xi\eta\zeta)|^2 \cdot |\Phi(\xi\eta\zeta)|^2 \end{aligned}$$

Здесь $|F(\xi\eta\zeta)|^2$ - структурный фактор, $|\Phi(\xi\eta\zeta)|^2$ - интерференционный фактор.

Условия дифракции

При целочисленных значениях параметра ξ функция $|\Phi(\xi\eta\zeta)|^2$ равна M_1^2 . Главные максимумы, расположенные в точках $\xi = 0, 1, 2, \dots$, имеют одинаковую высоту M_1^2 . Для кристалла с линейными размерами около 0.1 мм и постоянной решетки около 5 Å высота главного максимума порядка 10^{10} . Функция $|\Phi(\xi\eta\zeta)|^2$ близка к нулю при всех значениях ξ , кроме целочисленных. Побочные максимумы практически не влияют на дифракционную картину.

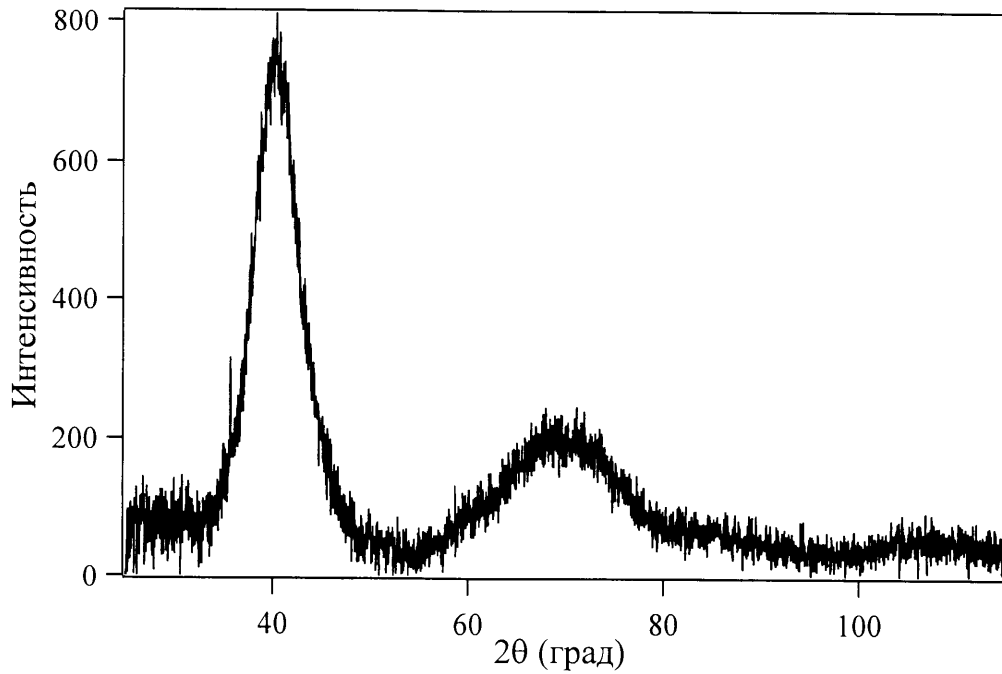


Рис. 2.2.1 Рентгенограмма образца, содержащего аморфную фазу.

Интерференционный фактор $|\Phi(\xi\eta\zeta)|^2$ для кристалла равен произведению трех таких функций. Следовательно, он отличен от нуля, лишь при одновременном соблюдении трех условий:

$$\xi = h, \eta = k, \zeta = l$$

где h, k, l - любые целые числа. Таким образом, естественным итогом аналитической процедуры являются уравнения Лауэ:

$$\begin{aligned} (a, s - s_0) &= a(\cos(\alpha) - \cos(\alpha_0)) = \lambda h, \\ (b, s - s_0) &= b(\cos(\beta) - \cos(\beta_0)) = \lambda k, \\ (c, s - s_0) &= c(\cos(\gamma) - \cos(\gamma_0)) = \lambda l \end{aligned}$$

Интерференционный фактор $|\Phi(\xi\eta\zeta)|^2$ при выполнении дифракционных условий равен $M_1^2 \cdot M_2^2 \cdot M_3^2 = M^2$ квадрату общего количества элементарных ячеек в кристалле. Таким образом, в дифракционном направлении

$$I_k(hkl) = I_{эл} M^2 |F(\xi\eta\zeta)|^2,$$

где

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^M f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Протяженность и форма узлов обратной решетки

Важным следствием проведенного рассмотрения является переход к понятию формы и размеров узла обратной решетки. Каждый главный максимум в обратном пространстве не является математической точкой, а занимает определенный объем между “первыми нулями” интерференционного максимума $|\Phi(\xi\eta\zeta)|^2$. Например, для $|\Phi(\xi)|^2$ ближайшие к максимуму h нулевые значения лежат при $\xi = \pm 1/M_1$. Следовательно, ширина главного максимума $\Delta\xi$ равна $2/M_1$. Это и есть линейный размер узла обратной решетки вдоль оси x^* , выраженный в долях осевой единицы a^* . В абсолютных единицах длины обратного пространства линейный размер узла:

$$\Delta x^* = \Delta\xi \times a^* = (2/M_1) \times a^*$$

Размер узла обратной решетки, измеряемый от его центра вдоль каждой из осей, обратно пропорционален размеру кристалла D вдоль того же направления.

Это размытие одинаково для всех узлов обратной решетки. Вообще размер узла обратной решетки в направлении его радиуса-вектора обратно пропорционален размеру кристалла в том же направлении (т.е. в направлении нормали к рассеивающей плоскости), что дает

$$\Delta(2\sin(\theta)/\lambda) = \cos(\theta) \times \Delta(2\theta)/\lambda = 1/D_{hkl}$$

Откуда

$$\Delta(2\theta) = \lambda / (D_{hkl} \times \cos(\theta)),$$

где $\Delta(2\theta)$ - угловое размытие интерференционного максимума.

Эффекты, связанные с интерференционной функцией Лауэ, обозначаются, как физическое уширение линий.

Имеются и другие причины возрастания ширины линии. Исходным параметром является собственная ширина спектральной линии характеристического излучения. Для обычных металлических анодов линия K_α имеет спектральную ширину $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$, что соответствует весьма малому угловому размытию линий (на уровне долей угловой минуты). Более существенный вклад могут дать геометрические условия съемки - расходимость пучка, условия фокусировки. Это уширение инструментальное (или геометрическое) является определяющим, если и изучаются объекты с большим размером зерна. Например, для узла $d_{hkl} = 1.23 \text{ \AA}$ размытие составляет 0.01° . Это означает, что ширина блока в данном направлении соответствует ~ 3000 ячеек, т.е. 10000 \AA , или 1000 нм . Однако инструментальное уширение обычно превышает 0.01° , поэтому в этом случае определять размеры кристаллов по рентгенограмме нельзя. При средних размерах кристаллитов необходимо разделять физическое и инструментальное уширение. При исследовании нанокристаллических материалов, размер зерна в которых обычно составляет не более 50 нм , физическое уширение превышает инструментальное примерно на порядок и инструментальным уширением можно

пренебречь.

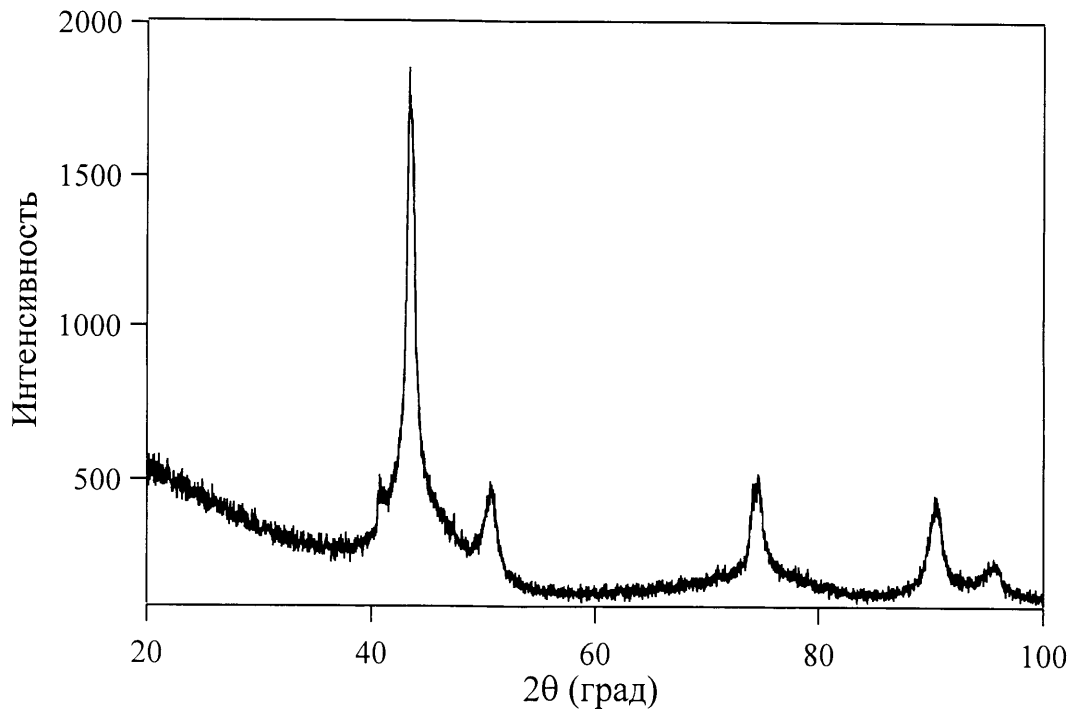


Рис. 2.2.2 Рентгенограмма образца, содержащего аморфную и нанокристаллическую фазы.

Пример - анализ рентгенограммы образца, содержащего аморфную и нанокристаллическую фазы

1. Образец в виде ленты наклеиваем на подложку, вырезанную из монокристалла Si таким образом, чтобы она не давала никаких отражений в исследуемом угловом интервале.
2. Проводим съемку исследуемого образца на дифрактометре. Полученный спектр показан на рис. 2.2.2. Он содержит диффузное гало (отражение от аморфной фазы) и ряд линий (отражение от кристаллической фазы).
3. Первичная обработка спектра (сглаживание и вычитание фона).
4. Используя программу “fit”, проводим разделение диффузных и брегговских отражений.
5. Используя информацию о химическом составе образца и данные картотеки PDF, идентифицируем кристаллическую фазу.
6. Используя программу “Comp”, определяем полуширины наиболее интенсивных максимумов.
7. Рассчитываем размер зерна кристаллической фазы, используя данные о полуширине максимумов.

Возможный вариант:

- А. Брегговские отражения отвечают не одной, а двум или более кристаллическим фазам
- определяем фазовый состав материала (идентифицируем кристаллические фазы);

- определяем полуширины максимумов для каждой фазы отдельно;
 - рассчитываем размер зерна для каждой фазы.
- Б. Идентифицировать кристаллическую фазу не удастся.
- определяем положения наиболее интенсивных максимумов;
 - с помощью программы “**powd**” рассчитываем возможную кристаллическую решетку;
 - проверяем оставшиеся менее интенсивные максимумы на соответствие полученной кристаллической решетке.

2.3 Съемка монокристалла на автоматическом четырехкружном дифрактометре. Анализ структуры.

Быстрое и точное определение ориентировки и ячейки монокристалла может производиться в четырехкружном дифрактометре, управляемом ЭВМ. После определения ориентации и ячейки кристалла, можно производить последовательные измерения интенсивностей всех отражений $\{hkl\}$ от исследуемого кристалла с целью расшифровки его атомной структуры.

В четырехкружных (экваториальных) дифрактометрах счетчик находится в экваториальной плоскости. Используя соответствующие поворотные оси гониометра любой узел обратной решетки кристалла можно положить на экваториальную плоскость и повернуть до пересечения со сферой Эвальда, т.е. до отражающего положения, и повернуть счетчик на угол 2θ , соответствующий данному узлу. Если известны параметры решетки и ориентация кристалла, то можно легко вычислить установочные углы, необходимые для получения того или иного отражения.

В общем случае монокристалльный образец кристалла, для которой требуется определить параметры решетки, и, может быть, атомную структуру, устанавливается на дифрактометр в произвольной ориентации. Поэтому первоначально осуществляется поиск отражений путем систематического сканирования некоторой области обратного пространства, например, шарового слоя полусферы, с помощью пошагового изменения установочных углов. Для каждого найденного рефлекса измеряются угловые координаты, которые потом пересчитываются в ортогональные координаты узлов в обратном пространстве ($X^*Y^*Z^*$).

Анализ конфигурации узлов обратного пространства проводится следующим образом. Измеряются от 6 до 25 векторов H_i ($i = 1, \dots, n$), к ним добавляются производные векторы $H_j = H_i - H_k$, представляющие разности исходных векторов. Из всего набора выбираются три наименьшие по модулю некомпланарных вектора, которые принимаются за a^* , b^* , c^* . Их координатные столбцы определяют ориентационную матрицу кристалла α_{ij} в осях $X^*Y^*Z^*$.

Соответствующая обратная матрица α_{ij}^{-1} определяет координатные столбцы пробной прямой ячейки.

Окончательный выбор ячейки производится исследователем с привлечением

сопутствующих соображений, а также правил выбора ячейки Бравэ.

После определения ориентационной матрицы кристалла, т.е. привязки его к осям дифрактометра, можно производить измерения интенсивностей различных рефлексов кристалла. В том числе, измерить все рефлексы внутри заданной сферы ограничения. Полученный таким образом массив $\{I_{hkl}\}$, пересчитанный в $\{F_{hkl}\}$, может быть использован для определения кристаллической структуры, т.е. для нахождения расположения атомов в элементарной ячейке. В принципе любая структура может быть определена только по $\{F_{hkl}\}$, однако привлечение других сведений облегчает структурный анализ.

К таким сведениям относятся прежде всего химический состав вещества. Измерение кристаллофизических свойств может помочь установить присутствие или отсутствие полярных осей. Систематические погасания рефлексов сужают круг при выборе Федоровской группы кристалла. При структурном анализе часто используются кристаллохимические данные, в первую очередь длины связей.

Данная работа предполагает, что студент сможет продвинуться до анализа функции Паттерсона для несложных структур на основе экспериментального массива $\{F_{hkl}\}$, измеренного в ходе выполнения работы.

Конкретная работа выполняется в соответствии с методическим руководством **“ Съемка монокристалла на автоматическом четырехкружном дифрактометре. Анализ структуры.”** Черноголовка, 2000.