

РАБОТА № 3

Метод Лауэ. Определение ориентации монокристаллического образца. Моделирование лауэграмм на ПК.

Принцип метода

Первичная аттестация монокристаллов по лауэграмме используется в научных и прикладных лабораториях как этап последующего структурного анализа, либо при подготовке измерений физических свойств на кристалле с заданной ориентацией. В качестве объекта могут использоваться:

- образец малых размеров – порядка мм и менее – съемка на просвет – лауэграмма прямой съемки;
- крупный кристалл, шлиф с крупным зерном – съемка на отражение – лауэграмма обратной съемки, эпиграмма.

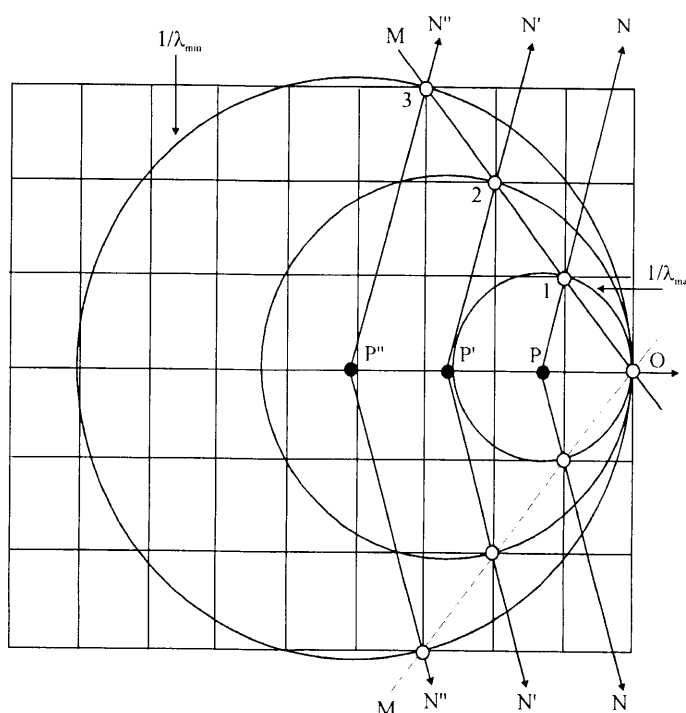


Рис. 3.1 Схема метода Лауэ в пространстве обратной решетки.

Источник излучения – любая рентгеновская трубка – без монохроматора, при уровне ускоряющего напряжения 30-50 кВ, что обеспечивает достаточную интенсивность полихроматического (тормозного) излучения. В конструкции камеры:

- распространенные типы РКСО, РКВ, РКОП
- предусмотрены юстировочная платформа с коллиматором и диафрагмами для первичного пучка;
- гониометрические головки для крепления кристалла; обеспечиваются повороты образца вокруг трех взаимно перпендикулярных осей с точностью до десятых долей градуса;
- кассеты для прямой и обратной съемки.

Особенность оптической схемы: условия возникновения дифракционных максимумов

выполняются одновременно для большого числа кристаллографических плоскостей при неподвижном образце. При этом каждый максимум на снимке можно рассматривать, как “дискретно цветной”: все порядки отражения с их кратными длинами волн “упакованы” в одном рефлексе от данной плоскости (hkl). Рассмотрим схему в терминах обратной решетки. На рис. 3.1 показано, что плоские волны сплошного спектра, попадающие на кристалл в произвольной ориентации, образуют область непрерывного набора сфер отражения с общим направлением k_0 — волнового вектора падающего луча.

В принципе любому узлу обратной решетки, попадающему в заштрихованную область (между k_{\max} и k_{\min} на рисунке), можно сопоставить дифракционный максимум на определенной длине волны. Согласно построению Эвальда для порядков отражений, т.е. узлов расположенных на общем радиус-векторе — например 1, 2 и 3 на рисунке 3.1, заданы и общий угол дифракции 2θ , и кратные соотношения длин волн.

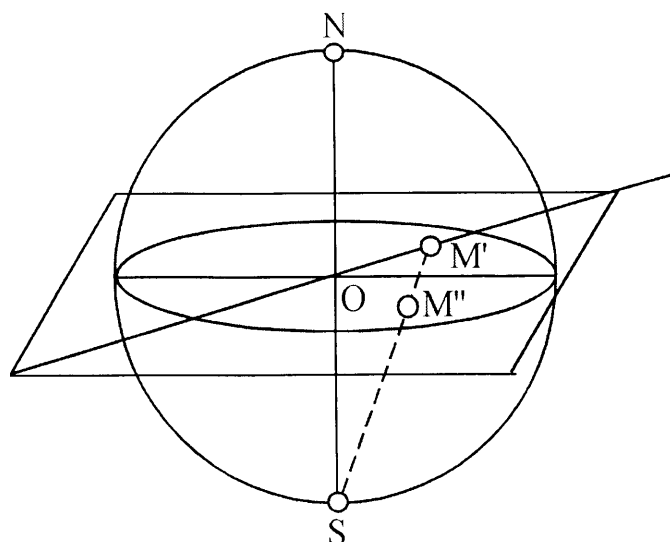


Рис. 3.2 Построение гномостереографической проекции.

SN - ось проекций, OM' - нормаль к кристаллографической плоскости,
M' - сферическая проекция, M'' - гномостереографическая проекция.

Лауэграмма и гномостереографические проекции

Проведенное рассмотрение показывает, что расположение пятен на лауэграмме отображает конфигурацию радиус-векторов обратной решетки кристалла. В осях прибора это позволяет решать задачу о взаимной пространственной ориентации кристаллографических плоскостей (hkl) и, как следствие, о симметрии их расположения относительно первичного пучка. В практических условиях обычно для ориентирования кристаллов используются графические приемы, связанные с наглядной формой гномостереографических проекций.

Принцип построения таких проекций иллюстрируется на рис. 3.2. Здесь в качестве геометрического образа кристалла принимается полярный комплекс, где каждая система плоскостей (hkl) присутствует в виде единственного вектора нормали. Строится сфера проекций, центр которой совмещен с центром полярного комплекса -

совокупности нормалей к плоскостям. Сфера по центру пересекается экваториальной плоскостью; большой круг в этом сечении обозначается, как круг проекций. Диаметр, перпендикулярный кругу проекций служит осью проекций; полюса на этой оси используются, как точки зрения. Итак, след пересечения нормали со сферой проекций дает сферическую проекцию M' нормали к плоскости (hkl). Пересечение луча SM'' с кругом проекций дает точку M'' , которая называется гномостереографической проекцией плоскости (hkl).

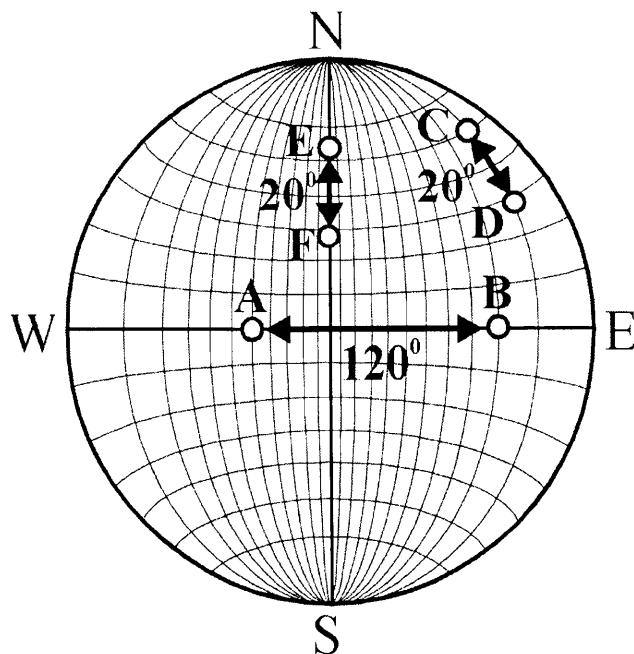


Рис. 3.3 Применение сетки Вульфа.

Построение гномостереографических проекций используется, как наглядный графический метод при анализе кристаллов. Для кристаллов кубической сингонии специально готовятся стандартные проекции, в которых ось проекции совпадает с важным направлением (типа $[100]$, $[110]$, $[111]$). На стандартной проекции можно анализировать взаимное пространственное расположение большой серии плоскостей и направлений. Для измерения угловых координат на круге проекций используется стереографическая проекция системы параллелей и меридианов, предложенная Ю.В. Вульфом (рис. 3.3). С помощью сетки Вульфа выполняются необходимые операции по измерениям взаимных углов, осуществлению заданных поворотов и другие практические действия. Для определения угла между двумя направлениями (проекциями) необходимо совместить центры круга проекций и сетки Вульфа; концентрическим вращением “уложить” точки на один меридиан, либо на экватор и измерить взаимный угол. Диаметр сетки Вульфа и стандартной проекции обычно принимается 20 см и цена деления 2° . Поворот точки вокруг некоторой оси отображается графически путем движения по заданной параллели.

Метод проекций является практически важным при дифракционном анализе монокристаллов в схеме Лауэ. Выше отмечалось, что расположение пятен на лауэграмме отображает конфигурацию радиус-векторов обратной решетки, или, что то же, нормалей к кристаллографическим плоскостям. На рис. 3.4 (а) представлена схема

графического перехода от расположения дифракционного максимума Р на рентгенограмме к гномостереографической проекции М соответствующей плоскости на круге проекций. На схеме r – радиус камеры, l – расстояние от рефлекса до центра снимка; дифракционный угол θ определяется из $l/r = \operatorname{tg} 2\theta$. Нормаль к отражающей плоскости пересекает плоскость кассеты в точке M_N на расстоянии от центра $OM_N = r \cos(90 - \theta)$. Соответственно, гномостереографическая проекция М для данной плоскости определяется на чертеже рис. 3.4 (в) с помощью сетки Вульфа :

- на экваторе, совмещенном с ОР;
- на угловом расстоянии θ от внешнего круга.

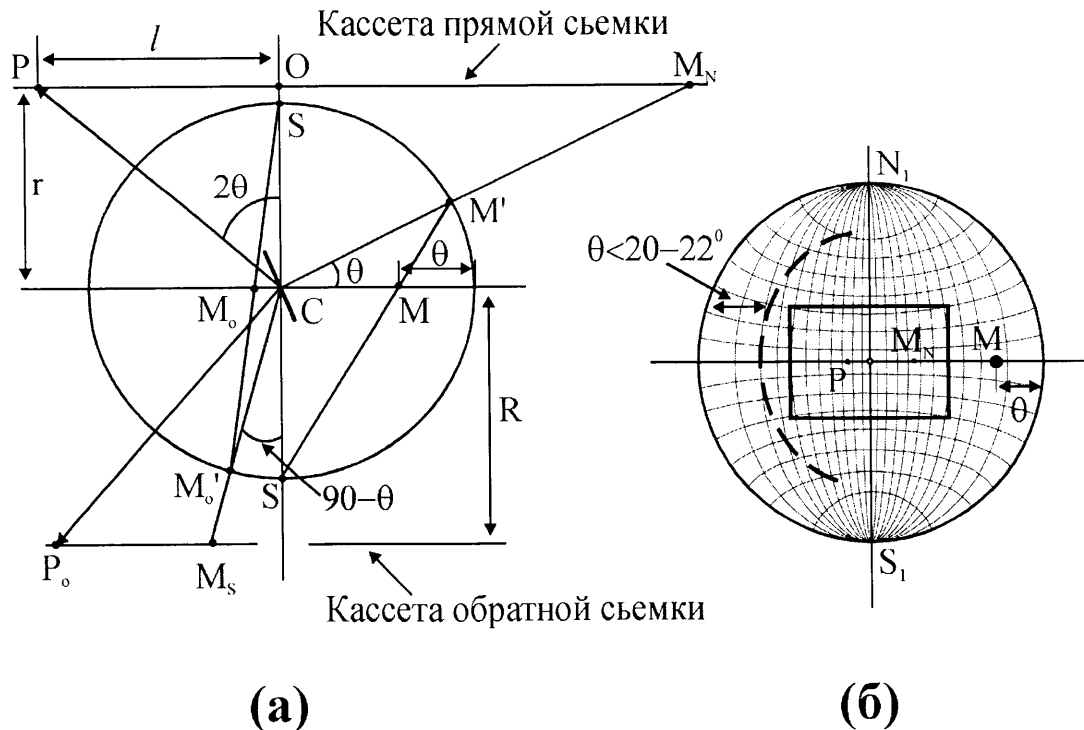


Рис. 3.4 Графический переход от расположения дифракционного максимума Р к гномостереографической проекции (а). Построение проекции М с помощью сетки Вульфа

Подчеркнем, что практическое выполнение *step by step* процедуры рис. 3.4 для рефлексов, присутствующих на снимке, воспроизводит на круге проекций пространственную конфигурацию активных плоскостей. Все последующие действия по аттестации кристалла основываются на этой количественной информации. Учтем также, что совокупность пятен на одной лауэграмме соответствует пространственному угловому интервалу 2θ менее 45° . Это означает, что весь набор проекций, построенных по одному снимку, расположится в пределах периферийного кольца шириной до $20 - 22^\circ$ на круге проекций.

Применение сетки Вульфа для задачи ориентирования

Прежде всего зафиксируем возможности гониометрического устройства при съемке лауэграмм. Обычная конструкция камеры предполагает следующую иерархию вращений :

- лимб – ось вертикальная, перпендикулярна пучку – интервал 360° , на проекции точка движется по параллели сетки Вульфа с вертикальной осью;
- большая дуга – ось горизонтальная, в стандартной установке перпендикулярна пучку - интервал $\pm 60^\circ$; на проекции точка движется по параллели сетки Вульфа с горизонтальной осью;
- малая дуга – ось горизонтальная, в стандартной установке совпадает с пучком - интервал $\pm 60^\circ$; на проекции точка движется по окружности вокруг центра сетки Вульфа.

Отсчет поворота для большой дуги (б\д) возможен только если предварительно:

- б\д выведена поворотом по лимбу в стандартное положение.

Отсчет поворота для малой дуги (м\д) возможен только если предварительно:

- б\д выведена поворотом по лимбу в стандартное положение;
- м\д выведена поворотом по б\д в стандартное положение.

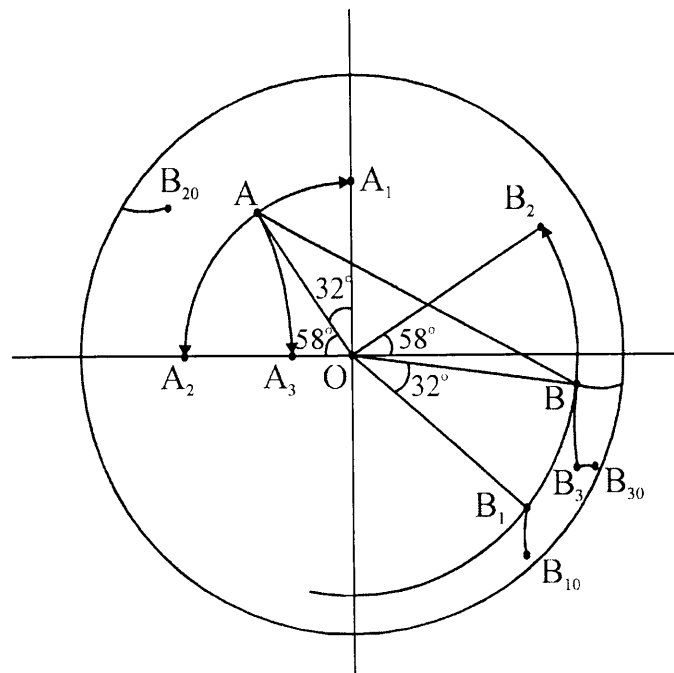


Рис. 3.5 Пример перевода кристаллографической плоскости в заданную ориентацию.

На рис. 3.5 приведены примеры перевода кристаллографической плоскости в заданную ориентацию по отношению к осям прибора. На графическом языке это означает перевод проекции в выбранное положение на круге проекций. Ввиду отмеченной иерархии вращений этому соответствуют три пары поворотов.

Пример: вывести точку A в центр проекций.

- 1 вариант - поворот AA_1 по м\д - по часовой стрелке
поворот A_1O по б\д - по экватору
- 2 вариант - поворот A_1A_2 по м\д - против часовой стрелки
поворот A_2O по лимбу вправо
- 3 вариант - поворот AA_3 по б\д - вниз
поворот A_3O по лимбу вправо.

Для точки В те же группы поворотов означают переход в точки B_{11} , B_{21} , B_{31} .
Условие правильности построения при этом является сохранение взаимных углов между соответственными точками А и В.

Особенности узора на лауэграмме. Зональные эллипсы и гиперболы.

Рентгенограммы Лауэ разных кристаллов уже при визуальном просмотре содержат некоторые общие геометрические признаки. Главным из них является объединение рефлексов в зональные эллипсы (прямая съемка), либо гиперболы (обратная съемка). Возникновение этих конфигураций иллюстрируется на рис. 3.6. В пределах зональной кривой для всех плоскостей (hkl) задано соотношение $hm + kn + lp = 0$ с индексами оси зоны $[mnp]$.

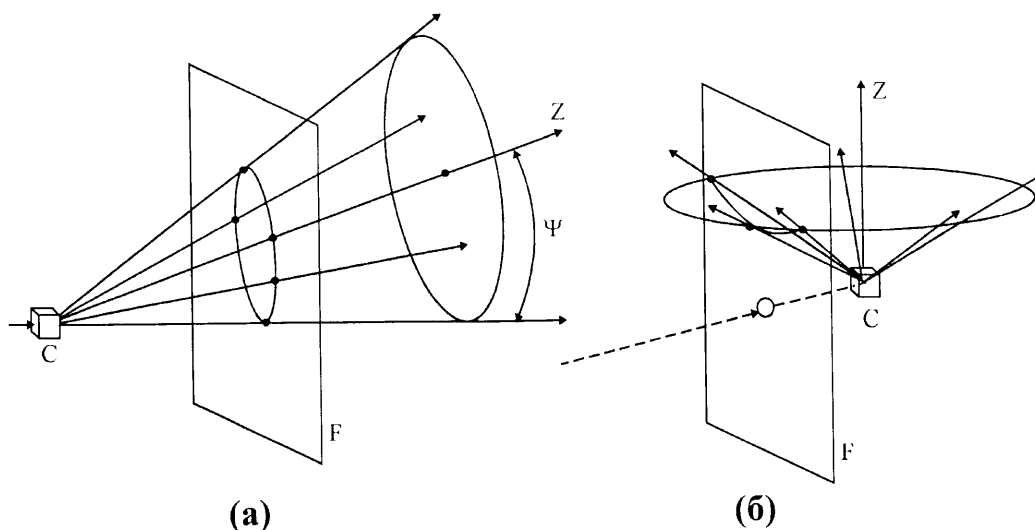


Рис. 3.6 Схемы съемки лауэграммы (а) и эпиграммы (б).

(С-кристалл, F-пленка, z-ось зоны, ψ -угол наклона оси зоны к падающему пучку)

Отсюда следует, что при построении гномостереографических проекций по лауэграмме все точки, принадлежащие одной зоне, укладываются на общий меридиан сетки Вульфа. Тогда выход оси зоны на круге проекций определяется, как точка, отстоящая от данного меридиана на 90° , если вести отсчет по экватору. Поэтому управление ориентацией кристалла в эксперименте может основываться на анализе взаимного расположения осей зон. Соответственно, последовательное выведение осей зон вдоль первичного пучка позволяет выявить главные направления в кристалле (например оси симметрии). Учтем также, что переход к следующему этапу структурного анализа требует как раз выведения найденных главных узловых прямых вдоль оси вращения в методах качания или гониометрии.

Таким образом, задача об определении ориентации кристалла по лауэграмме делится на ряд стандартных этапов. Первый из них – визуальный контроль – выделение наиболее ярких, характерных зональных “коллективов”, обнаружение рефлексов, принадлежащих одновременно двум (или более) зонам. Такие рефлекс также заслуживают внимания, т.к. могут соответствовать важным (с малыми индексами) плоскостям. Следующий этап – построение гномостереографических проекций для

выбранных наборов рефлексов. Далее, естественно, задача распадается в зависимости от уровня исходной структурной информации о кристалле.

Для идентификации неизвестной структуры все действия с лауэграммой прежде всего направлены на поиск элементов симметрии, установление углов между ними. Как итог этой работы должна быть определена сингония и выявлены предполагаемые оси координат – ребра элементарной ячейки. Таким образом, кристалл будет подготовлен для последующего анализа, например в схемах качания или дифрактометрии.

Для задачи о кристалле, структура которого известна, эксперимент направлен также на поиск элементов симметрии. Здесь следующим этапом оказывается определение индексов плоскости шлифа либо подготовка данных для приготовления образца с заданными индексами плоскостей среза и т.п..

Пример: кристалл кремния - выводение заданных направлений вдоль пучка

1. Образец монокристалла Si в виде скола (крошки) размером до 1 мм приклеивается на держатель малой дуги гониометрической головки; с помощью осветительной системы положение образца юстируется на оси коллиматора камеры.
2. Камера РКСО устанавливается на стол рентгеновского аппарата, производится пробное включение аппарата, с помощью экрана проверяется юстировка коллиматора и диафрагм в первичном пучке.
3. В фотокомнате кассета прямой съемки заряжается рентгеновской фотопленкой.
4. Камера с кассетой установлена на рентгеновском аппарате, включается высокое напряжение, устанавливается рабочий режим анодного тока. Производится съемка в заданное время экспозиции - 1-2 часа.
5. В фотокомнате стандартные операции: проявление-фиксирование-сушка пленки.
6. Готовая рентгенограмма анализируется визуально на предмет:
7. общей характеристики образца, как монокристалла;
8. наличия развитых зональных систем;
9. выбора 3-4 характерных, желательно пересекающихся, зон для последующих промеров.
10. На кальку копируются все выбранные рефлексy.
11. При копировании обеспечивается однозначная связь с системой координат образца и камеры:
12. отмечается центр снимка (выход пучка);
13. определяются (используя теневые отметки на лауэграмме) и фиксируются на чертеже “верх-низ, право-лево” в позиции съемки.
14. Для всех выбранных рефлексов измеряются расстояния до центра I и вычисляются дифракционные углы θ , как указано выше.
15. Для каждой зоны проводится построение проекций отражающих плоскостей. Наложением сетки Вульфа определяется меридиан, на который укладываются точки от одной зоны. Позиция этого меридиана задает направление экватора, по которому от считывается 90° и определяется точка выхода оси зоны на круг проекций.
16. Все выбранные проекции и оси зон представлены на чертеже. Теперь надо

поработать над тактикой последующего определения ориентации кристалла. Как правило, каждая задача может иметь индивидуальные особенности.

Рассмотрим варианты.

- На рентгенограмме просматриваются признаки плоскости или оси симметрии.
- На рентгенограмме имеются яркие рефлексы (с выраженной слепой областью вокруг) на пересечении зон.
- Заметных перспективных особенностей нет.

В любом из указанных случаев следующий этап :

Определение по сетке Вульфа взаимных углов между осями зон, между плоскостями (проекциями). Сравнение полученных значений с модельной рентгенограммой, с табличными данными по кубической сингонии.

Интерактивная программа ЛАУЭ-92

Интерактивная программа ЛАУЭ-92 предназначена для расшифровки экспериментальных лауэграмм монокристаллов с известными параметрами решетки и включает в себя индицирование введенных рефлексов (или осей зон) и определение кристаллографической ориентации образца в осях прибора.

Дополнительные возможности программы:

1. Определение углов между любыми направлениями в кристалле. Вычисление установочных углов гониометрической головки для вывода произвольного кристаллографического направления на ось пучка.
2. Моделирование дифракционного изображения в методе Лауэ монокристаллов с известной решеткой и ориентацией.
3. Индицирование всех рефлексов на экспериментальной лауэграмме.

Программа состоит из трех основных частей:

1. Ввод данных
2. Программа расшифровки
3. Программа SERVICE, включающая в себя:
 - Утилиты, связанные с ориентацией кристалла.
 - Моделирование геометрического узора рефлексов на лауэграмме и ее стереопроекции.
 - Индицирование экспериментальных рефлексов по модельной лауэграмме.

Более подробная информация о том, как работать с программой изложена в инструкции.



РАБОТА № 4

Метод качания. Определение периодов идентичности по рентгенограмме монокристалла. Индицирование рефлексов.

Общие замечания

Схема вращения кристалла с регистрацией спектра в цилиндрической камере также принадлежит к числу базовых схем, датируемых первым десятилетием рентгендифракционного анализа:

- 1912 - рентгенограмма Лауэ;
 - ионизационный спектрометр – дифрактометр Брэггов;
 - рентгенограмма Дебая – Шеррера;
- 1919-1922 - рентгенограмма вращения Шибольда–Полани.

В логической цепи экспериментальной расшифровки атомно-кристаллической структуры метод вращения (качания) непосредственно следует за съемкой и анализом лауэграмм.

В предыдущем описании было подчеркнуто, что дифракционная картина на лауэграмме отображает взаимные углы и пространственную конфигурацию узловых плоскостей и направлений в кристалле. Тем самым в независимом эксперименте для данного образца практически устанавливается сингония и ориентация основных элементов кристаллической решетки.

В этом контексте рентгенограмма качания сориентированного кристалла делает доступными количественные измерения в метрике узловых рядов пространственной решетки. Подчеркнем при этом уникальную (и не всегда отмечаемую в учебниках) особенность: именно простейшие промеры и расчеты такой рентгенограммы дают период идентичности вдоль выбранной узловой прямой, установленной параллельно оси вращения камеры. Эта процедура - без индицирования пятен, без привлечения пробной модели - создает основу для следующего уровня структурной информации:

- параметры элементарной ячейки;
- решетка Браве;
- индексы (hkl) отражений;
- условия погасаний и расшифровка группы симметрии кристалла.

Таким образом, налицо принципиальное отличие дифракции на монокристалле от метода порошка. Как известно, первичный «урожай» после обработки дебаеграммы - это лишь список «безымянных» межплоскостных расстояний d и интенсивностей линий. Вся последующая структурная информация для поликристаллического материала может быть получена только на этапе пробных моделей и справочных таблиц.

Справедливости ради отметим, что сравнительно простое экспериментальное оформление методов вращения–качания естественным образом ограничивает возможные применения в решении структурных задач. Главным препятствием здесь является то, что на рентгенограмме регистрируется только направление

дифрагированного луча по отношению к осям камеры, но не точная ориентация кристалла в момент отражения. Поэтому в практике рентгеновских лабораторий широко используются камеры, в конструкции которых внесены необходимые усовершенствования в кинематическую и оптическую схемы: камера Вейссенберга, камера фотографирования обратной решетки (де-Йонга-Боумена), прецессионная камера. Эти системы обеспечивают оптимальный темп восстановления конфигурации узловых плоскостей обратной решетки по одной - двум рентгенограммам. Тем не менее за прототипным методом качания сохраняется своя конкретная «ниша» в задачах структурной аттестации кристаллов.

Принцип метода. Интерференционные узоры (линии)

Аттестация кристалла по рентгенограмме качания используется в целях последующих экспериментов, связанных с расшифровкой структуры либо с анализом структурных превращений.

В качестве образца может служить скол (крошка), либо крупный кристалл, шлиф.

Источник излучения – обычная трубка без монохроматора, т.е. К– спектр на фоне полихроматической полосы, как и в методе порошка. Камера с цилиндрической кассетой - РКВ (диаметр 86 мм) или РКОП. Образец на головке камеры предварительно сориентирован методом Лауэ; выбранное направление совмещено с вертикальной осью вращения камеры. Во время экспозиции на включенном аппарате происходит многократное повторение вращения в фиксированном угловом интервале – до 15 град. Для получения более полной дифракционной картины производится съемка серии рентгенограмм качания с небольшим перекрытием угловых интервалов осцилляции.

Особенности оптической схемы поясняются на рис. 4.1. Построение в обратном пространстве показывает, что вращение кристалла вокруг вертикальной оси приводит к последовательному попаданию узлов обратной решетки на поверхность сферы Эвальда (рис. 4.1а). В камере эти «вспыхивающие» рефлексy регистрируются на цилиндрическую пленку и образуют характерные интерференционные узоры, которые определяются геометрией эксперимента.

Слоевая линия (1-го рода).

Узловые плоскости обратного пространства, перпендикулярные оси вращения, пересекают сферу Эвальда по широтным окружностям, каждая из которых формирует коническую поверхность дифрагированных лучей. Этим задаются ряды рефлексов по окружностям на цилиндрической поверхности пленки (рис. 4.1б). Развернутая рентгенограмма имеет характерный вид – рефлексy вдоль параллельных слоевых линий. Узлы, принадлежащие к зоне оси вращения, дают экваториальный ряд рефлексов – нулевую слоевую линию (рис. 4.1в). Выше и ниже нулевой зеркально симметрично располагаются (\pm) первая, вторая и т.д. слоевые линии. Расстояние между слоевыми линиями непосредственно связано с межплоскостным расстоянием d^* в обратной решетке и, следовательно, с периодом идентичности вдоль узловой прямой

$[mnp]$ в кристаллической решетке: $J_{mnp} = 1/d^*$.

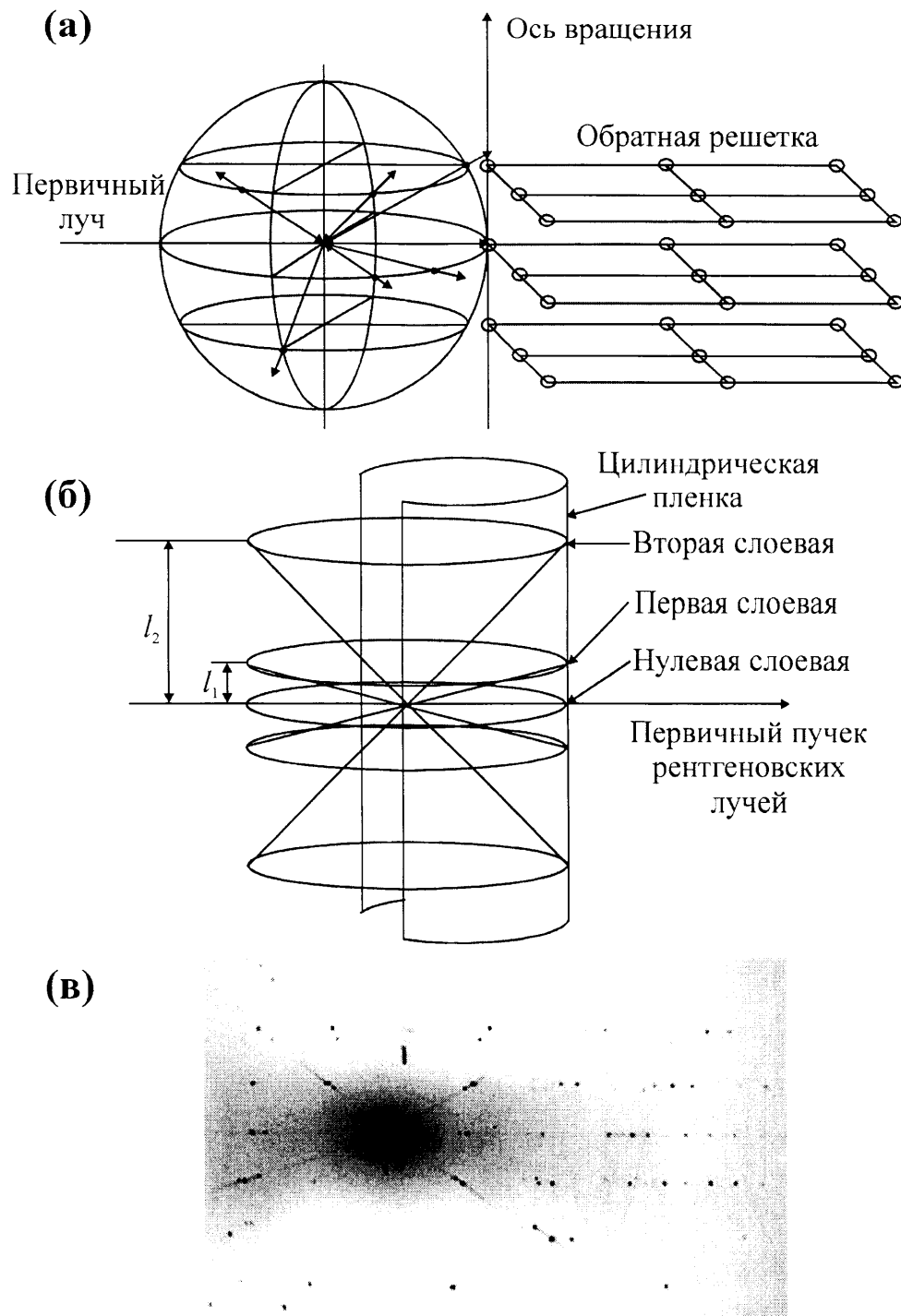


Рис. 4.1 Особенности оптической схемы съемки рентгенограмм качания.

4.1(а). Узловые плоскости обратной решетки пересекают поверхность сферы отражения по окружностям. Первичные лучи, соединяющие центр сферы с точками этих окружностей (узлами), образуют конусы с осями, параллельными оси вращения [2].

4.1(б). Пересечение интерференционных конусов с цилиндрической пленкой образует интерференционные прямые на пленке (слоевые линии).

4.1(в). Типичная рентгенограмма вращения.

Линии Бернала

Каждая узловая прямая обратного пространства, которая параллельна оси камеры, при вращении становится образующей некоторой цилиндрической поверхности (рис. 4.2). Пересечение этого цилиндра со сферой Эвальда определяет некоторый овал, а дифракционные лучи спроектируют эти узлы на рентгенограмму в виде «слоевых линий 2-го рода», или линий Бернала. Если, например, кристалл с ортогональной решеткой вращается вокруг оси Z , то на одной такой кривой должны лежать отражения, имеющие одни и те же индексы h и k ; при этом индекс l определяется номером слоевой слоевой линии 1-го рода.

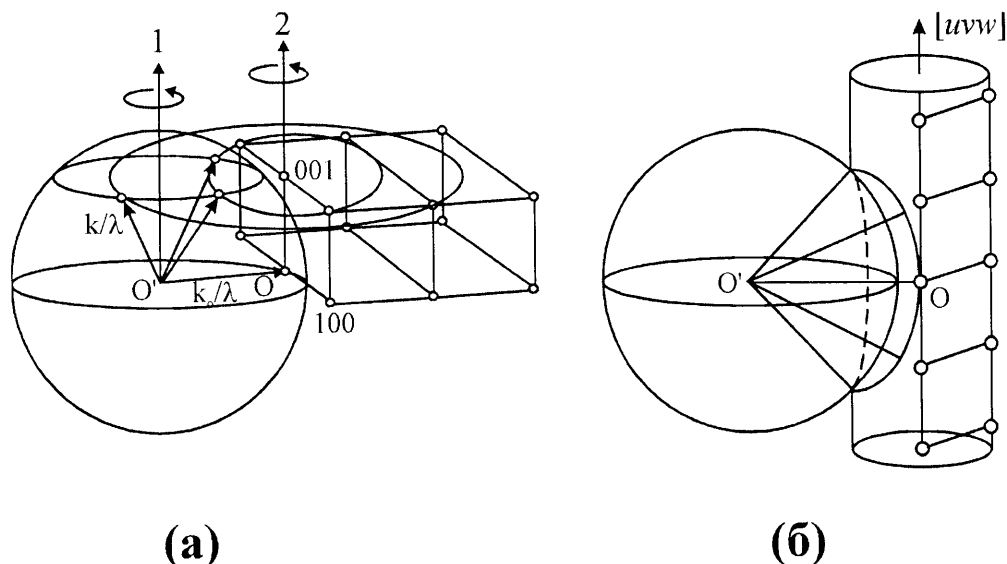


Рис. 4.2 Построение Эвальда, поясняющее происхождение слоевых линий на рентгенограмме вращения: а-слоевые линии I рода, б-слоевые линии II рода, 1- ось вращения кристалла и ось кассеты с пленкой, 2- ось вращения обратной решетки [5].

Заранее построенные сетки слоевых линий 1-го и 2-го рода (рис. 4.3) могут использоваться для графического определения цилиндрических координат рефлекса при индифицировании рентгенограмм качания.

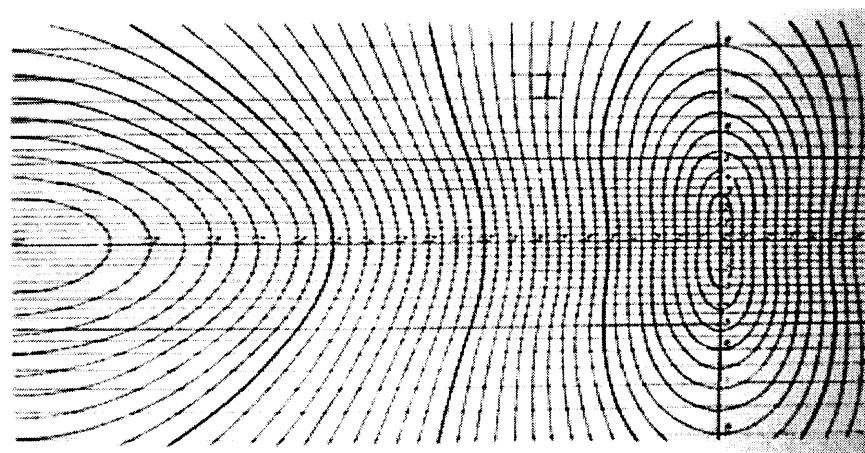


Рис. 4.3. Сетка для измерения цилиндрических координат ξ и ζ на рентгенограмме вращения (сетка Бернала) [5].

Линии наклонного радиус-вектора.

Узловая прямая обратной решетки, исходящая из начала координат $ООО$, то есть радиус-вектор G_{hkl} , при вращении описывает конус; след пересечения конуса со сферой Эвальда дает замкнутую кривую, подобную «восьмерке» (рис. 4.4). Соответственно, в проекции на рентгенограмму все порядки отражения от кристаллографической плоскости (hkl) будут объединены подобным контуром. Более того, из построения в масштабной сетке рис. 2.3, следует, что вдоль такой линии должна происходить дисперсия по длинам волн при дифракции на данной плоскости. Действительно, при работе с обычным (без монохроматора) первичным пучком рентгенограмма качания содержит характерные, исходящие из центра снимка лучевые штрихи - линии разложения сплошного спектра, на которых выделяются α – и β – рефлексy.

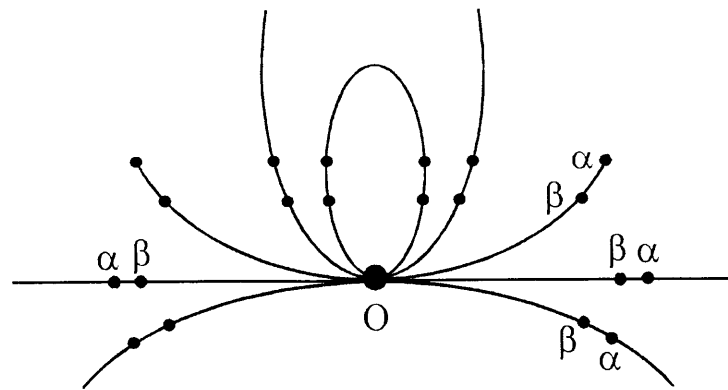


Рис. 4.4. Линии наклонного радиус-вектора на рентгенограмме качания.

Определение периода идентичности.

Предполагается, что кристалл предварительно сориентирован – одна из узловых прямых с малыми индексами выставлена вдоль оси вращения камеры. Геометрия съемки соответствует построению рис. 4.5. Пересечение каждой узловой плоскости со сферой отражения дает дифракционные лучи как образующие конуса с половиной угла раствора α_n . Значение этого угла определяется соотношением pd^* и радиусом сферы Эвальда $1/\lambda$:

$$d^n \cdot n \cdot \lambda = \cos(\alpha_n)$$

В реальном пространстве, согласно рис. 4.1б, дифрагированные лучи воспроизводят конус с тем же углом раствора. Величина этого угла определяется из формулы:

$$l_n = R \cdot \operatorname{ctg}(\alpha_n)$$

Отсюда

$$J_{mnp} = n \cdot \lambda \cdot (1 + (R/l_n)^2)^{1/2},$$

где $J = R_{mnp}$ в реальном пространстве, mnp - узловая прямая, совпадающая с осью вращения.

Таким образом, задача определения периода идентичности вдоль оси сводится к измерению расстояний между слоевыми линиями и последующему несложному расчету по указанной формуле. Очевидно, что эти измерения по рентгенограмме качания могут дать значения J_{mnp} лишь со значительными погрешностями, например, на уровне 0.1 \AA . Источниками погрешностей являются размеры дифракционных пятен, неточности в фиксации слоевых линий, в эффективном радиусе пленки. Более точные значения обычно доступны при измерениях другими методами. Тем не менее, полученные данные о периодах элементарной ячейки, об индексах узловых прямых вдоль оси вращения успешно служат базой последующего рентгеноструктурного исследования кристалла.

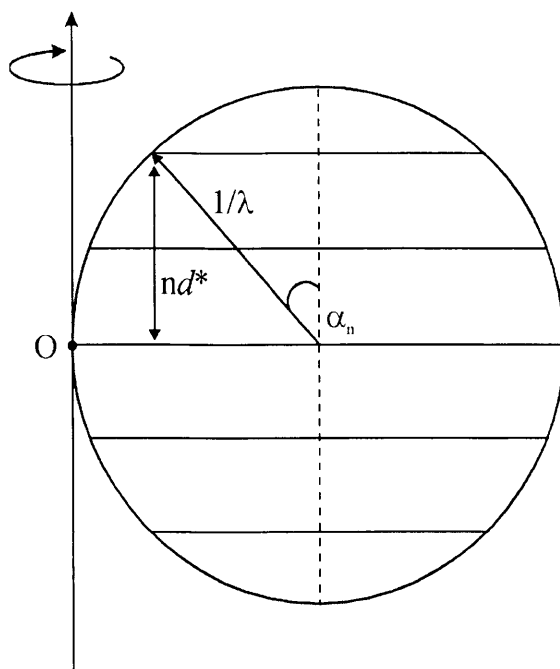


Рис. 4.5 К определению периода идентичности вдоль оси вращения [2].

d^* - межплоскостное расстояние в обратной решетке,
 n - номер слоевой линии.

Определение решетки Браве.

Примером возможностей метода качания в структурном анализе является непосредственное установление нетривиальных трансляций в исследуемой решетке. Предположим, на предыдущем этапе проведено измерение периодов элементарной ячейки. Тогда следует воспроизвести изложенную выше процедуру в серии фиксированных изменений ориентации образца по отношению к осям камеры. Так, для ортогональных сингоний измерение периода идентичности вдоль пространственной диагонали $[111]$ позволяет однозначно определить, является ли данная решетка объемноцентрированной. Аналогично, узлы, которые центрируют грани, выявляются по измерениям периодов вдоль направлений типа $[110]$. Во всех указанных случаях

надежность ответа очевидна, поскольку для примитивной решетки измеренные расстояния должны вдвое превышать соответственные длины в центрированных решетках.

Индицирование рефлексов.

Переход к задаче об определении всех индексов отражений на рентгенограмме качания возможен по завершении предыдущих дифракционных экспериментов с кристаллом. В типичном случае к этому этапу известны конкретные характеристики образца:

- в схеме Лауэ установлена сингония и ориентация осей симметрии;
- в схеме качания измерены параметры элементарной ячейки: некоторое заданное направление $[mnp]$ выведено вдоль вертикальной оси вращения камеры.

Эти данные далее используются в достаточно простой и наглядной графо–аналитической процедуре. В первую очередь, установим совокупность индексов, отвечающих рефлексам на нулевой слоевой линии. Напомним, что вертикальное направление является осью зоны, к которой принадлежат все соответствующие плоскости. Например, если вращение происходит вокруг оси Z , условию зональности $hm + kn + lp = 0$ удовлетворяют все плоскости с индексами $(hk0)$. Если вертикаль совпадает с диагональным направлением ячейки $[110]$, отбор происходит по признаку $(h - h \ l)$, и т.п. Далее следует выполнить на миллиметровой бумаге построение для соответствующей узловой плоскости обратной решетки. Масштаб построения и размеры чертежа должны обеспечить графическое индицирование в пределах сферы ограничения. Например:

- предполагается, что сечение (макет) сферы Эвальда будет иметь радиус 100 мм (стандартный размер сетки Вульфа на прозрачной пленке);
- съемка велась на $\text{Cu K}\alpha$ излучении, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$;
- тогда $1/\lambda = 0.649 \text{ \AA}^{-1}$ отвечает радиусу сферы;
- требуемый масштаб: $1 \text{ \AA}^{-1} = 154.1 \text{ мм}$, или $10 \text{ мм} = 0.065 \text{ \AA}^{-1}$.

Следующее действие – измерение дифракционных углов на пленке для рефлексов на нулевой слоевой линии. Учтем, что проблемой здесь является надежный отбор β – рефлексов. На средних и больших углах они отличаются по спектральному расщеплению $\alpha_1 - \alpha_2$. Присутствующие β – пятна в принципе могут быть отделены расчетной проверкой, как и в случае дебаеграмм (см. стр. 11). Следует учесть, однако, что в зависимости от интервала качания могут варьироваться относительные яркости пятен, либо на снимке «сопутствующее» β – пятно будет отсутствовать.

По измеренным дифракционным углам, вычисляются межплоскостные расстояния d по формуле Вульфа-Брэгга; для использования в построениях эти данные переводятся в масштаб обратной решетки: $G = 1/d$.

Вслед за этим можно производить поиск – выделение узлов обратной решетки, пересекающих сферу отражения при качании кристалла на заданный угол в камере. Для этого, как показано на рис. 4.6, на чертеж узловой плоскости накладывается

прозрачный круг с экваториальным сечением сферы отражения. Отметим, что в начале индирования не определено положение сферы отражения по отношению к координатным осям на данной узловой плоскости. Поэтому в каждом эпизоде «проб и ошибок» проверяется на чертеже для предполагаемого рефлекса :

- соответствие расчетного значения G определенному радиус-вектору узла;
- попадание в заштрихованный интервал качания других узлов из имеющихся в таблице экспериментальных промеров.

В этом смысле для надежности важно убедиться, что предполагаемый интервал качания не противоречит индированию рефлексов справа и слева от первичного пучка на рентгенограмме.

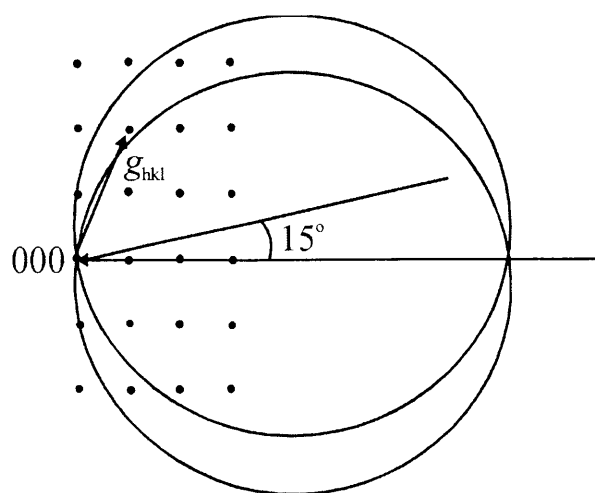


Рис. 4.6. Поиск узлов, пересекающих сферу отражения при качании кристалла на 15° .

Переход при расшифровке от нулевой к другим слоевым линиям, очевидно, усложняет «геометрическую часть» работы. При этом появляется необходимость измерения цилиндрических координат узлов обратной решетки и рефлексов на пленке. Одним из полезных приемов является использование специально рассчитанной сетки интерференционных кривых (рис. 4.3) в качестве координатной системы для рентгенограммы, полученной в стандартной камере. По этой сетке легко определяется длина горизонтальной проекции G_H радиус-вектора G для данного отражения. Поэтому практически возможна следующая схема действий :

1. Ориентация известна, индирование для нулевой слоевой линии завершено.
2. Требуется, например, анализ рефлексов на первой слоевой линии. Выполняется, как и ранее, построение в том же масштабе первой узловой плоскости обратной решетки.
3. Рентгенограмма накладывается на стандартную сетку Бернала и измеренные значения G_H заносятся в таблицу.
4. Строится на прозрачной пленке круг с радиусом, соответствующим данному сечению (неэкваториальному) сферы Эвальда.
5. Круг накладывается на чертеж первой слоевой плоскости; имитируется интервал качания сферы, который был определен в процессе индирования нулевой слоевой

линии.

6. Производится поиск – выделение узлов, пересекающих сферу Эвальда в данном угловом интервале; проверяются значения G_H , занесенные в таблицу.

Характерные области применения.

Сказанное позволяет заключить, что метод качания в сочетании с методом Лауэ обеспечивает практически важный уровень структурной аттестации монокристалльного объекта. При этом более полный анализ требует съемки серии рентгенограмм, чтобы их совокупность перекрывала 90 – 120 градусный интервал сферы ограничения. Для образца, структура которого не установлена, это обеспечивает полное выявление условий систематических погасаний рефлексов и, следовательно, независимое суждение:

- о решетке Браве данного кристалла;
- о наличии винтовых осей и плоскостей скользящего отражения.

Тем самым экспериментальные данные могут служить обоснованием для выбора предполагаемых пространственной и точечной групп.

Если исследуется материал с известной структурой, метод качания позволяет:

- контролировать качество поверхности среза – по размытию рефлексов;
- определять наличие двойников в структуре - по расщеплению рефлексов;
- готовить ориентированную установку образца на гониометре для прецизионных измерений на дифрактометре;
- то же для исследований «in situ» в специальных камерах при воздействии температуры, ориентированной деформации, высоких давлений, электрических полей.

Несомненной поэтому является важная роль метода качания для изучения разнообразных структурных перестроек в кристаллах при фазовых переходах и внешних воздействиях.

Пример: монокристалл кремния – измерение периода идентичности вдоль заданного направления – индцирование рефлексов – определение решетки Браве.

1. Начальный этап – используются предыдущие данные анализа образца в камере РКВ-86 методом Лауэ (см. Работа № 3). Образец на гониометрической головке установлен так, что горизонталь совпадает с плоскостью симметрии. Камера съюстирована на рабочем столе рентгеновского аппарата.
2. В фотокомнате цилиндрическая кассета заряжается пленкой. На лимбе камеры устанавливается интервал качания – 15 градусов – и начальная угловая позиция. Включается аппарат, производится съемка, экспозиция 1 час.
3. В фотокомнате стандартные операции : проявление – фиксирование – сушка пленки.
4. Готовая рентгенограмма анализируется визуально на предмет:
 - общей характеристики качества ориентации слоевых линий;
 - наличия уверенного суждения об отдельных α – и β – рефлексах.
5. Измеряются расстояния между слоевыми линиями; производятся вычисления

периода идентичности. Полученный результат $I = 3.81 \text{ \AA}$ сравнивается с длиной диагонали вдоль направления $[110]$ в кубической ячейке кремния. Согласно табличным данным для кристалла Si параметр решетки $a = 5.4199 \text{ \AA}$. Полученное соотношение этих чисел - 1.422 - прямо указывает на узел решетки в середине диагонали. Это соответствует гранецентрированной решетке кремния.

6. Проводится индигирование пятен на нулевой и первой слоевых линиях. Решетка Браве (гранецентрированная, F) удостоверяется по тому, что индексы каждого рефлекса либо все четные, либо все нечетные. Особое внимание уделяется поиску условий для четных порядков отражений от плоскостей типа (001) и (111). Обнаружение только рефлексов, удовлетворяющих условию $h + k + l = 4n$, и отсутствие максимумов при углах поворота, например, для отражений (002), или (222) соответствует пространственной группе $Fd\bar{3}m$ структуры кремния.

РАБОТА № 5

Индивидуальное задание: полное описание известной структуры, моделирование на ПК. Расчет интенсивностей линий на дебаеграмме.

Задачи данного раздела связаны с приобретением минимальных практических навыков

- при использовании стандартной информации о структуре материала;
- при количественной оценке ожидаемой дифракционной картины.

Первое из указанных направлений базируется на общепринятых правилах описания количественных характеристик структуры исходя из современной систематики кристаллов.

5.1 Описание структуры

Общие замечания. Кристаллографическая терминология.

Само появление этих правил можно лишь условно связать с традициями классической описательной минералогии, построенной (по крайней мере с XVIII века) в значительной степени на систематическом анализе внешней огранки кристалла. Описание атомной структуры в задачах физического материаловедения и кристаллохимии заметно удалено, как от этой, вынужденно «ботанической», классификации, так и от чисто геометрической трактовки типа задачи на построение. Подход этот подкрепляется и объемом структурной информации. С момента открытия дифракции рентгеновских лучей темп расшифровки структур был постоянно нарастающим. Так, за первое десятилетие, согласно монографии P.P. Ewald, *Kristalle und Rontgenstrahlen*, 1923, Berlin, были определены структуры 40 чистых элементов и, примерно 140 соединений. В книге - Г.Б.Бокий, *Введение в кристаллохимию*, 1954, Москва - уже представлены структурные данные для нескольких тысяч индивидуальных веществ. К настоящему времени количество полностью расшифрованных структур находится на уровне десятков тысяч (например в базе данных PDF2 около 50000). Это достаточно большой массив, поскольку даже для «сообщества» не самых сложных металлических и полупроводниковых фаз, известны структуры с числом атомов в элементарной ячейке, достигающим нескольких десятков. Отсюда следует необходимость использования для практических целей стандартной схемы, в сжатой форме включающей и свойства симметрии и координаты атомных позиций в и главные дифракционные свойства донной структуры.

В такой постановке сведения об известной структуре содержат определенный набор характеристик, условно соответствующих двум уровням информации:

первичные данные:

- структурный тип
- сингония
- точечная группа
- решетка Браве



- постоянные решетки

полные данные – включают предыдущие, а также:

- число атомов в элементарной ячейке
- пространственная группа
- распределение атомов по эквивалентным позициям пространственной группы
- координаты каждого атома в эквивалентной позиции

Таким образом, последовательное описание конкретной структуры только начинается с первичных данных, которые получают из оригинального источника – например, журнальная публикация, база данных ICPSD и т.п. Полное представление о пространственной конфигурации атомов в элементарной ячейке, об особенностях дифракционной картины требует привлечения специальных таблиц, характеризующих группы симметрии:

International Tables for Crystallography, vol A, Изд. Международного Союза Кристаллографов

Особенности этой задачи целесообразно рассмотреть на характерных структурах полупроводниковых и металлических фаз.

Примеры описания структур.

КРЕМНИЙ

Структурный тип алмаза, или иначе обозначается **A4**, или иначе обозначается **cF8**

Последнее обозначение рациональное:

c - кубическая сингония; F - гранецентрированная решетка; 8 - восемь атомов в ячейке

Сингония – кубическая

Точечная группа – **m3m**

Решетка – гранецентрированная

Параметр – **a = 5.420 Å**

Число атомов в элементарной ячейке – **A = 8**

Пространственная группа – **Fd3m**

Порядковый номер группы в Таблицах – **No 227**

Атомы располагаются в позиции – **8(a)**.

Позиции частного эквивалентного положения 8(a) описываются, как

$(0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0) +$

Si 8 (c) $0,0,0; 1/4, 1/4, 1/4$

Для данной позиции наряду с общим условием $h + k = 2n$, $k + l = 2n$, $h + l = 2n$ действуют специальные условия hkl : $h = 2n + 1$, либо $h + k + l = 4n$. Именно эти специальные условия определяют характерные погасания, отличающие рентгенограмму кремния: например, отсутствие отражений (200), (222) и т.п.

Состав структурного семейства – C, Ge, Si, α -Sn (серое олово)

ФОСФИД ГАЛЛИЯ GaP

Структурный тип сфалерита, или цинковой обманки, (иначе **B3**; иначе **cF8**)

Сингония – кубическая

Точечная группа – **43m**

Решетка – гранецентрированная

Параметр – **a = 5.436 Å**

Число атомов в элементарной ячейке – **A = 8**

Число формульных единиц (GaP) в ячейке – **M = 4**

Пространственная группа – **F43m**

Порядковый номер в Таблицах – **No 216**

Атомы располагаются в позициях – (0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0, 1/2; 1/2,1/2,0) +

Ga: 4(a) 0,0,0

P: 4 (c) 1/4,1/4,1/4

Условия, ограничивающие возможные отражения - только общие для ГЦК решетки:

$$h + k, k + l, h + l = 2n$$

Эта структура весьма близка к предшествующей структуре алмаза. Видно, что в двух рассмотренных примерах конфигурации атомов аналогичны; а числовые значения координат одинаковые. При этом бинарное соединение в отличие от чистого элемента имеет несколько пониженную симметрию, что непосредственно проявляется в отсутствии указанных выше специальных условий погасания дифракционных максимумов.

Состав структурного семейства – более 150 соединений.

АЛЬФА – МОДИФИКАЦИЯ МАРГАНЦА

Структурный тип α -Mn, иначе **A12**, иначе **cI58**

Сингония – кубическая

Точечная группа – **43m**

Решетка – объемноцентрированная

Параметр – **a = 8.896 Å**

Число атомов в элементарной ячейке – **A = 58**

Пространственная группа – **I43m**

Порядковый номер в Таблицах – **No 217**

Атомы располагаются в позициях – (0,0,0; 1/2, 1/2, 1/2) +

Mn(1) 2 (a)	0,0,0	
Mn(2) 8 (c)	x, x, x; x, -x, -x ; -x, x, -x ; -x, -x, x	x = 0.317
Mn(3) 24 (g)	x, x, z; z, x, x; x, z, x; -x, x, -z; -z, x, -x; -x, z, -x; x, -x, -z; z, -x, -x; x, -z, -x; -x, -x, z; -z, -x, x; -x, -z, x	x = 0.356 z = 0.042
Mn(4) 24 (g*)	as above	x = 0.089 z = 0.278

Данная структура имеет ряд поучительных особенностей, которые позволяют прокомментировать некоторые упрощенные представления и даже своеобразные «предрассудки» в истолковании структур:

- Только в простейших структурах (например Cu, W и т.д.) каждый атом соответствует узлу решетки Браве. Здесь же мы имеем объемноцентрированную ячейку, содержащую 58 атомов – следовательно, узлу решетки сопоставляется конфигурация из 29 атомов;
- Структура марганца парадоксально противоречит интуитивной логике – атомы чистого элемента оказались разделены в ячейке на четыре сорта. При этом геометрические оценки показывают, что эффективные радиусы атомов в позициях (a) и (c) превышают на ~ 5.5 % таковые для позиций (g) и (g*). Отметим, что нетривиальные физические свойства этого переходного металла (включая антиферромагнетизм) подкрепляют своеобразие этой структуры, имеющей признаки двух- (четырёх-) компонентного соединения.

В отличие от предыдущих примеров, координаты атомов в ячейке не описываются простыми дробями. Более того, частное эквивалентное положение (орбита точек) 24(g) представлено в двух реализациях за счет разных числовых значений x и z . Это демонстрирует, что ни симметрия ни топология в принципе не препятствуют формированию любого количества индивидуальных структур в пределах одной пространственной группы и даже одной орбиты. Требуется только учитывать степени свободы координат: например, для общего эквивалентного положения можно варьировать x , y , z ; для позиции 24(g) – две переменных – x и z ; для 8(c) – только x ; позиция 2(a) – без варьируемых параметров.

Состав структурного семейства – 60 интерметаллических соединений.

ИНТЕРМЕТАЛЛИД ZrCo_2

Структурный тип – фаза Лавеса MgCu_2 , иначе **C15**, иначе **cF24**

Сингония – кубическая

Точечная группа – **m3m**

Решетка – гранецентрированная

Параметр – **a = 6.940 Å**

Число атомов в элементарной ячейке – **A = 24**

Число формульных единиц – **M = 8**

Пространственная группа – **Fd3m**

Порядковый номер в таблице – **No 227**

Атомы располагаются в позициях – (0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0) +

Zr 8 (a) 0,0,0; 1/4,1/4,1/4

Co 16 (d) 5/8,5/8,5/8; 5/8,7/8,7/8; 7/8,5/8,7/8; 7/8,7/8,5/8

Данный структурный тип является одним из прототипных в бинарных и многокомпонентных металлических системах. Во всех случаях на диаграмме состояния фаза Лавеса имеет фиксированный состав, соответствующий формуле **AB₂**. Этот феномен не может быть объяснен валентными соотношениями компонентов.

Образование Лавес-фаз контролируется «размерным фактором»: компонент **A**, в позиции 8(a) должен характеризоваться большим атомным радиусом, чем атомы компонента **B** в позиции 16(d)).

Состав структурного семейства – около 500 двойных и тройных соединений.

ИНТЕРМЕТАЛЛИД Al_{12}W

Структурный тип Al_{12}W , иначе **cI26**

Сингония – кубическая

Точечная группа – **m3**

Решетка – объемноцентрированная

Параметр – **a = 7.580 Å**

Число атомов в элементарной ячейке – **A = 26**

Число формульных единиц в ячейке – **M = 2**

Пространственная группа – **Im3**

Порядковый номер в таблице – **No 204**

Атомы располагаются в позициях – $(0,0,0; 1/2,1/2,1/2) +$

Al 24 (g) 0, y, z; z, 0, y; y, z, 0; 0, -y, -z; -z, 0, -y; -y, -z, 0; y = 0.184

0, y, -z; -z, 0, y; y, -z, 0; 0, -y, z; z, 0, -y; -y, z, 0; z = 0.309

W 2 (a) 0,0,0

Этот структурный тип можно рассматривать, как своеобразный «трамплин» на пути к икосаэдрическим конфигурациям квазикристаллов. Узел ОЦК решетки Браве здесь можно представить, как почти правильный икосаэдр, в вершинах которого находятся 12 атомов Al, а в центре фигуры – атом W. Эта система также контролируется размерными соотношениями – «плотная упаковка» двенадцати сфер (R_1) на поверхности центрального шара (R) определяется величиной $R_1/R = 0.902$. Именно такое условие приблизительно выполняется для атомных радиусов у компонентов подобных структур – Mn, Cr, Mo, Tc, Re, W – в сравнении с атомами алюминия.

Состав структурного семейства – 6 соединений.

5.2 МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ. ИНТЕРАКТИВНАЯ ПРОГРАММА MOLDRAW

Интерактивная программа MOLDRAW позволяет моделировать и анализировать структуры кристаллов, разворачивать изображение вокруг заданных осей (x, y, z) на заданный угол, определять межатомные расстояния и углы связей, добавлять и убирать отдельные атомы и т.д. Для работы с программой необходимо создать входной файл, содержащий необходимую информацию о структуре (параметры решетки, элементы симметрии, позиции атомов. Файл moldraw.hlp содержит подробную информацию о способах формирования данного файла. Ниже приведен пример одного из вариантов входного файла (ключевые слова пишутся большими буквами).

TITLE (название соединения)
 example
 GROUP (пространственная группа)
 C2/m
 CELL (параметры решетки)
 10.000 11.000 13.000 90.000 100.000 90.000
 COSYMB (позиции атомов)
 (N A x y z: N – порядковый номер; A – символ атома; x,y,z – позиции атомов)
 1 Bi 0.0000 0.0000 0.000
 0 0 0 0 0 (конец ввода атомных позиций)
 SYMNUM (матрицы преобразования координат)
 (t1 t2 t3 a11 a12 a13 a21 a22 a23 a31 a32 a33)
 0 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 1
 0 0 0 1 0 0 0 -1 0 0 0 1
 0 0 0 -1 0 0 0 1 0 0 0 -1
 0 0 0 -1 0 0 0 -1 0 0 0 -1
 0.5 0.5 0.5 1 0 0 0 1 0 0 0 1
 0.5 0.5 0.5 1 0 0 0 -1 0 0 0 1
 0.5 0.5 0.5 -1 0 0 0 1 0 0 0 -1
 0.5 0.5 0.5 -1 0 0 0 -1 0 0 0 -1
 -1. -1. -1. 0 0 0 0 0 0 0 0 0 (конец ввода матриц)

Программа позволяет совершать множество операций с изображением структуры кристалла. Попробуйте “поиграть” с программой, используя различные команды MENU: **Display, Calculate, Edit, View.**

Более подробная информация о том, как работать с программой изложена в инструкции.

5.3 РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ НА ДЕБАЕГРАММЕ

Расчетная формула интенсивности

Экспериментатор, располагающий данными о кристаллической структуре материала имеет возможность в стандартной расчетной схеме определить значения относительных интенсивностей для дифракционных линий на дебаеграмме. Известно значительное число действующих факторов интенсивности, однако для первичной оценки вполне допустимо использовать только характеристики, входящие в базовую формулу

$$I_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot p \cdot L$$

где F_{hkl} – структурная амплитуда, p – фактор повторяемости, L – угловой фактор.

Рассмотрим эти сомножители последовательно.

Структурная амплитуда

Основная характеристика, которая является предметом вычисления. Рабочая формула соответствует задаче об амплитуде рассеяния плоской монохроматической волны на атомах, входящих в состав элементарной ячейки

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

Здесь x_j, y_j, z_j – координаты j -того атома в долях параметров решетки; hkl – индексы отражения; f_j – атомный фактор j -того атома; суммирование по всем атомам от $j = 1$ до $j = A$, где A – число атомов в элементарной ячейке. Координаты атомных позиций соответствуют описанию структуры, как указано выше. Все атомы, входящие в состав определенного эквивалентного положения дают одинаковый вклад в структурную амплитуду.

Атомный фактор – это суммарная амплитуда рассеяния всеми электронами данного атома. Поэтому при самых приблизительных оценках оказывается приемлемым использовать $f \cong Z$, то-есть просто атомный номер элемента в Периодической системе Менделеева. При более строгом подходе учитывается объемное распределение электронной плотности вокруг ядра. Иначе говоря, влияние соотношения между атомным диаметром и параметром трансляционной решетки проявляется в зависимости амплитуды волны от вектора рассеяния. Следует учесть далее, что модуль вектора рассеяния записывается, как $|k - k_0| = 2\sin\theta/\lambda$. Соответственно, в справочные таблицы и на графики всегда заносятся данные функциональной зависимости $f(\sin\theta/\lambda)$. Атомный фактор, является безразмерной величиной, поскольку вычисляется по отношению к амплитуде рассеяния электроном в тех же геометрических условиях.

Фактор повторяемости.

Целочисленный «скачущий» сомножитель (например, 2, 4, ..., 12, ... и т.п.), который существенно влияет на конечный результат расчета интенсивности. Происхождение этого фактора связано с геометрией дебаевской съемки, представленной во Введении. Дебаевское отражение оказывается непрерывной линией только при условии, что в дифракции участвует одномоментно значительное число зерен – кристаллитов произвольной ориентации. Например, при размерах кристаллита 1 мкм рассеивающий объем образца 1 мм³ содержит 10⁹ зерен. В обратном пространстве этому сопоставляются беспорядочно ориентированные одинаковые обратные решетки и каждому определенному межплоскостному расстоянию (d) соответствует сферическая поверхность с центром в (000). В этих терминах равномерность и плотность заполнения такой поверхности узлами должна зависеть от свойств симметрии. Рассмотрим пример:

дана узловая плоскость (hkl) в материале с кубической решеткой; известна зависимость $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$; комбинаторика (вариация места и знака индекса) позволяет оценить число - 48 однотипных плоскостей общей формы.

Ясно, что орбита плоскостей ($h00$) будет соответствовать меньшему числу - 6 - граней специальной формы и т.д.

Числа представленные в данном примере характеризуют относительное число узлов, которые могут участвовать в формировании данной сферической поверхности в обратном пространстве. Эти числа – фактор повторяемости p - представлены в [5]. Величина фактора повторяемости для поликристаллов средних или низших сингоний также определяется, как кратность общей либо специальной формы (орбиты) плоскостей, размноженных соответствующими операциями симметрии точечной группы. Следует принимать во внимание также возможность взаимного наложения линий ввиду чисто «арифметического» совпадения межплоскостных расстояний. Например в случае структуры α -Mn значению $h^2 + k^2 + l^2 = 18$ соответствуют две линии (411) и (330), причем обе они не запрещены правилами погасаний ОЦК решетки. Подобные ситуации, особенно возможные для кристаллов высоких сингоний при больших значениях индексов, необходимо иметь в виду при работе с базами данных.

Угловой фактор.

Значения $L(\theta)$ непрерывно меняются в зависимости от дифракционного угла. Учет этого сомножителя существенно влияет на оценку соотношения интенсивностей линий на рентгенограмме. Особенно заметно это различие для линий, принадлежащих, разным угловым интервалам. Примером может служить соотношение

$$L(5^\circ) : L(10^\circ) : L(30^\circ) : L(45^\circ) : L(60^\circ) : L(80^\circ) = 260 : 63.4 : 5.8 : 2.8 : 3.3 : 11.2.$$

Вычисления проводятся по формуле

$$L = (1 + \cos^2(2\theta)) / (\sin^2(\theta) \cdot \cos(\theta))$$

В этом сомножителе учтены две угловые зависимости интенсивности дифракционного максимума в рамках кинематической теории рассеяния. Числитель соответствует задаче об угловых характеристиках дипольного излучения электрона при падении плоской волны неполяризованного электромагнитного излучения (формула Томсона). В знаменателе учтен фактор интегральности (Лоренца) при рассеянии. Это означает, что приняты во внимание реальные условия наблюдения: первичное излучение не является строго монохроматическим (спектральная ширина), имеется угловая расходимость пучка (не идеально плоская волна), зерна в образце состоят из слабо разориентированных блоков мозаики. Все это влияет на интенсивность, т.е. освещенность единицы длины дебаевской линии (см. таблицу в [5]).

Пример – интенсивности линий на дебаеграммах соединений InSb и GaP, принадлежащих к структурному семейству сфалерита.

Задание: вычислить интенсивности линий во всем интервале дифракционных углов при съемке на излучении CuK_α .

Последовательность действий:

- Извлекаются из справочных таблиц данные о структуре (см. выше).

通

Список использованной литературы.

1. М.А.Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, т.2, М, Изд-во МГУ, 1960, 632 с.
2. А.И.Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, М-Л, Государственное изд-во технико-теоретической литературы, 1950, 650с.
3. А.Гинье, Рентгенография кристаллов, М, Государственное изд-во физико-математической литературы, 1961, 604с.
4. Я.С.Уманский, Ю.А.Скаков, А.Н.Иванов, Л.Н.Расторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, М, Металлургия, 1982, 632с.
5. С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, Учебное пособие для вузов, 3-е изд., М, МИСИС, 1994, 328с.
6. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, v. 1,2,3 ed. by P.Villars and L.D. Calvert, American Society for Metals, Metals Park, Oh 44073.
7. А.А.Русаков, Рентгенография металлов, М, Атомиздат, 1977, 480 с.
8. А.Ф.Скрышевский, Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, М, Высшая школа, 1980, 328с.
9. Л.М.Ковба, Рентгенография в неорганической химии: Учеб. пособие. - М, Изд-во МГУ, 1991, 256с.
10. Рентгенография. Спецпрактикум. Под ред. А.А.Кацнельсона, М, Изд-во МГУ, 1986, 240с.
11. А.Хаав, Руководство к практикуму по рентгеноструктурному анализу, 2-е изд., Тарту, 1970, 100с.

Дифрактометрия. Занятие 2.

Ознакомление с базой данных PDF-2 и программой Powder Cell 2.4. Определение фазового состава двухфазного (трехфазного) образца.

Для идентификации кристаллических фаз по экспериментальным дифракционным данным часто используется банк эталонов дифракционных спектров PDF-2 (прежнее название ASTM) с использованием программного обеспечения, являющегося частью базы данных. Систематика карточек PDF-2 основана на ежегодной публикации эталонов по мере их исследования. Картотека содержит информацию о структурах изученных на сегодняшний день соединений – как природных, так и синтезированных, в том числе в специальных условиях (например, при высоких температурах и давлениях). По мере пополнения базы данных карточки могут заменяться новыми, с уточненными данными.

Пример карточки для структуры алюминия представлен на рисунке 1.

04-0787				Wavelength= 1.54056				
Al				d(A)	Int	h	k	l
Aluminum				2.338	100	1	1	1
				2.024	47	2	0	0
Aluminum, syn [NR]				1.431	22	2	2	0
				1.221	24	3	1	1
Rad: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:				1.169	7	2	2	2
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 3.619				1.0124	2	4	0	0
				.9289	8	3	3	1
Ref. Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 11 (1953)				.9055	8	4	2	0
				.8266	8	4	2	2
Sys.: Cubic				S.G.: Fm3m (225)				
a: 4.0494		b:	c:	A:		C:		
α:		β:	γ:	Z: 4		mp:		
Ref: Ibid.								
Dx: 2.699		Dm:		SS/FOM: F _g = 93(.0108 . 9)				
Color: Light gray metallic								
Pattern taken at 25 C. CAS #: 7429-90-5. The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA. The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference). Mineral species of doubtful validity, Am. Mineral., 65 205 (1980). Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 26.98. Volume[CD]: 66.40.								

ICDD © 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

Как видно, карточка содержит информацию о структуре фазы – сингония, пространственная группа и ее номер согласно Интернациональным Таблицам, параметры кристаллической ячейки a, b, c, углы α, β, γ (в данном случае кубическая, Fm3m (225), a=4.0494Å), список дифракционных линий с соответствующими межплоскостными расстояниями, интенсивностями и индексами. Указываются условия, при которых получены дифракционные данные – использованное излучение с точной длиной волны (в данном случае CuKα1, λ=1.54056Å), наличие фильтра (здесь Ni), дополнительные сведения об условиях эксперимента или исследованном материале, а также источник информации. В левом верхнем углу располагается номер карточки в картотеке.

Программа взаимодействия с базой данных PCPDFWIN позволяет не только вызвать интересующую карточку по известному номеру (опция PDFNumber в меню), но и задать поиск (опция Search) всех имеющихся в базе соединений, например, по элементному составу (Search – Elements). При этом задается нужное сочетание выбранных элементов: фазы, содержащие

одновременно ВСЕ выбранные элементы (Elements – Select elements – Only), фазы, включающие, помимо других, указанные элементы (Elements – Select elements – Inclusive), фазы, содержащие любые сочетания из указанных элементов, в том числе чистые элементы (Elements – Select elements – Just). Можно сузить поиск, выбирая из всей картотеки, пользуясь опцией (Search – SubFiles), только нужные группы соединений (органические, неорганические, минералы, металлы и сплавы и пр.) Программа позволяет проводить поиск веществ по названию и даже по положению сильных дифракционных линий. Перечисленными вариантами возможности программы не ограничиваются; и во многих случаях она значительно облегчает поиск возможных кристаллических фаз в изучаемой системе.

Порошковый дифрактометр SIEMENS D-500 оснащен пакетом программ для обработки дифракционных спектров. Этот пакет, помимо других, включает программу EVA, позволяющую проводить коррекцию и вычитание фона, сглаживание дифракционной кривой, выделение в автоматическом режиме дифракционных пиков (с определением их интегральных интенсивностей и межплоскостных расстояний) и т.д. В программе EVA предусмотрено обращение к банку эталонов дифракционных спектров PDF-2 путем вызова карточки фазы по известному ее номеру и нанесению штрих-диаграммы этой фазы на экспериментальную кривую для сравнения. Кроме того, существует возможность проведения автоматического поиска кристаллических фаз с использованием базы данных. Для этого необходимо использовать параллельно две программы – EVA и SEARCH. Сначала в программе EVA отмечаются нужные дифракционные линии, и создается входной файл для программы SEARCH. Затем в программе SEARCH указывается имя созданного входного файла и выбирается элементный состав возможных в данной системе фаз, пределы точности для используемых межплоскостных расстояний и некоторые другие параметры. После чего программа выбирает в автоматическом режиме из банка эталонов подходящие фазы. Окончательным этапом является нанесение штрих-диаграмм предлагаемых в результате автоматического поиска фаз на экспериментальную кривую (в программе EVA) и их сравнение. Программа FIT предназначена для более точного разделения и подгонки перекрывающихся дифракционных линий спектра. Она позволяет фиксировать или, наоборот, подгонять положение пиков в автоматическом режиме, а также выбирать математическую функцию, которой описывается форма дифракционной линии.

Одной из доступных и достаточно простых в обращении программ для моделирования дифракционных спектров и их подгонки под экспериментальные является программа Powder Cell 2.4 (PCW – Powder Cell for Windows) Одним из преимуществ программы является возможность работы с наглядным изображением предлагаемой структуры. На основании информации входного файла строится изображение кристаллической ячейки фазы с учетом типа атомов и возможностью различных манипуляций с изображением – поворотов, построения разных проекций, расчета расстояний между атомами, удаления отдельных атомов или фрагментов и т.п. Эти возможности бывают очень полезны, например, для определения родственности двух структур и понимания механизма структурного превращения. Входной файл задается отдельно и включает в себя информацию о структуре фазы – параметры ячейки, типы и координаты атомов с заселенностью позиций, номер пространственной группы, а также любые пояснения по желанию, например, структурный тип. Пример входного файла для соединения Fe₃B приведен на рисунке 2.

```
cell 8.655 8.655 4.297 90 90 90
Fe 26 0.0775 0.1117 0.2391 1.0
Fe 26 0.3649 0.0321 0.9765 1.0
Fe 26 0.1689 0.2200 0.7524 1.0
B 5 0.2862 0.0487 0.4807 1.0
rgnr82
Fe3.5B (Ni3P type) I-4
```

В отличие от метода Ритвельда, в котором функция, характеризующая отклонение экспериментальной кривой от расчетной, минимизируется в каждой точке дифракционного

спектра, программа Powder Cell только подгоняет параметры ячейки заданной структуры для получения максимального соответствия расчетных межплоскостных расстояний экспериментальным и затем подбирает параметры выбранной математической функции для оптимального описания формы дифракционных линий. В процессе подгонки расчетного спектра можно фиксировать значения одного или нескольких параметров из полного набора (координаты атомов, заселенность позиций, параметры кристаллической ячейки и т.п.), задавая уточнение остальных. Если в образце присутствует несколько фаз, то программа также позволяет оценить их количественное соотношение. Полученные в результате уточнения расчетные спектры всех фаз, а также суммарная кривая изображаются вместе с экспериментальной дифрактограммой.

Данные: дифрактограмма образца (raw-файл), известный элементный состав, список линий (2θ , d , I).

1. Найти в картотеке ВСЕ фазы, возможные в данной системе (список фаз: номер карточки, название фазы, формула, три самые сильные линии).
2. Сравнить список линий дифрактограммы с картотечными данными. Выбрать 2-3 фазы (м.б. больше), предположительно присутствующие в образце.
3. Найти в базе данных их карточки (пространственная группа, периоды решетки и пр.).
4. Найти в справочнике Пирсона полную информацию по выбранным соединениям, создать для них входные файлы к программе Powder Cell 2.4.
5. Загрузить созданные входные файлы и экспериментальную дифрактограмму, сравнить. Задать уточнение (подгонку).

Ответ: фазовый состав образца: параметры фаз, структура (представить изображение кристаллической решетки), процентное соотношение в смеси.